N° D'ORDRE
19

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

Gaëtan BONNET

Ingénieur-Chimiste
et Ingénieur Electro-chimiste I. C. T.

1re THÈSE : **Recherches sur les dérivés monochlorés du pinane**

2e THÈSE : **Propositions données par la Faculté**

Soutenue le novembre 1938 devant la Commission d'examen.

Président ..... MM. TRUCHET .. professeur,

Examinateurs ..... QUELET ..... professeur,
BRUS ..... professeur,

21 NOV 1938

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIÈRE
13, 20, 22, rue du Peugue

1938

N° D'ORDRE:
19

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE

DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(*MENTION SCIENCES*)

PAR

Gaëtan BONNET

Ingénieur-Chimiste
et Ingénieur Electro-chimiste I. C. T.

1re THÈSE : **Recherches sur les dérivés monochlorés du pinane**

2e THÈSE : **Propositions données par la Faculté**

Soutenue le novembre 1938 devant la Commission d'examen.

Président ..... MM. TRUCHET .. professeur,

Examinateurs ..... QUELET ..... professeur,
BRUS..... professeur,

BORDEAUX

IMPRIMERIE BIÈRE

18, 20, 22, rue du Peugue

1938

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	CHAINE	Anatomie comparée et Embryogénie.
Doyens honoraires.	PADÉ	Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
	PICART	
	DUPONT.....	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Professeurs honoraires.	BÉNARD	
	BOUNHIOL	
	DAURE.....	Recteur de l'Académie de Caen.
	DEVAUX	
	DUPONT	
	GUINCHANT	
	PICART	
	RICHARD	
Professeurs.....	CHAINE	Anatomie comparée et Embryogénie.
	TROUSSET ..	Mécanique rationnelle.
	MERCIER ...	Physique générale.
	FEYTAUD ...	Zoologie et Physiologie animale.
	DAGUIN	Géologie et minéralogie.
	DANGEARD ..	Botanique.
	GENEVOIS ..	Physiologie végétale et chimie biologique.
	MILLOUX....	Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
	TRUCHET....	Chimie organique.
	QUELET	Chimie minérale et Chimie physique.
	BRUS	Chimie.
	BRELOT	Mathématiques générales.
	AVEL	Zoologie.
	N.	Physique expérimentale.
Maîtres de conférences honoraires	MANVILLE	
	ARRIVAUT	
Maîtres de conférences	GLANGEAUD .	Minéralogie.
	ROUSSET ...	Physique.
	DUFRENOY ..	Botanique.
Maître de conférences-adjoint	DE PUYMALY	
Secrétaire	ARTIGUELONG	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MONSIEUR PAUL SABATIER

Membre de l'Institut
Grand Officier de la Légion d'Honneur
Prix Nobel
Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences
et Directeur Honoraire de l'Institut de Chimie de Toulouse

et

A MES ANCIENS PROFESSEURS

de l'Institut de Chimie de Toulouse

A mon Maître :

MONSIEUR GEORGES BRUS

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux
Directeur de l'Institut du Pin

Hommage de respectueuse affection
et de vive reconnaissance

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536524_0064

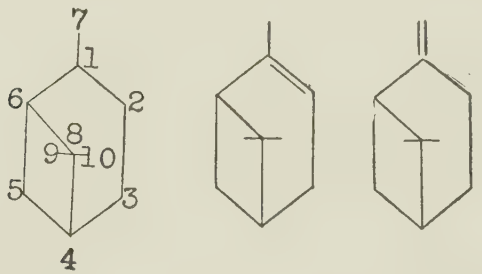
PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS MONOCHLORÉS DU PINANE

INTRODUCTION

Le but de ce travail est l'étude des dérivés chlorés du pinane.

Le pinane (I) s'obtient très aisément par hydrogénation des deux constituants principaux des essences de térébenthine : le pinène (II) et le nopinène (III).



I II III

Cependant ses dérivés ont été peu étudiés. L'action du chlore et du brome a fait l'objet de quelques travaux *qui ne permirent d'isoler aucun dérivé halogéné défini.*

En 1906, P. Sabatier et Mailhe[1] indiquèrent dans une courte note, la formation de deux dérivés : un monochlorure $C_{10}H_{17}Cl$ et un dichlorure $C_{10}H_{16}Cl_2$, par action du chlore sur le pinane obtenu par hydrogénation du pinène sur le nickel à 180°. Ces auteurs signalèrent le dérivé monochloré comme résistant à

1. P. Sabatier et Mailhe, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1906, t. 35, p. 615.

l'action du sodium, du magnésium, ainsi qu'à celle de l'acétate de sodium. L'enlèvement de ClH par la potasse alcoolique ou catalytiquement par le chlorure de baryum leur permit d'obtenir un terpène non identifié.

A. Lipp[2] étudia l'action du brome sur le pinane en solution acétique et obtint ainsi un dérivé tétrabromé $C_{10}H_{16}Br_4$ dont la constitution n'a pas été élucidée.

P. Vieles[3] chlora également l'hydrure de pinène mais n'obtint aucun produit défini; la bromuration ne lui donna pas de meilleur résultat.

En 1929, G. Brus[4] signala que la chloruration du pinane se fait très aisément, à chaud, même en l'absence de catalyseur et que cette réaction est très sensible à l'action de la lumière. Par action de Cl_2 ou de $2Cl_2$ sur $C_{10}H_{18}$, il se forme *deux monochlorures* $C_{10}H_{17}Cl$ et *un dichlorure* $C_{10}H_{16}Cl_2$ dont les constitutions n'ont pas été établies.

Par l'action du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 sur le pinène, M. Garino et A. d'Ambrosio[5] obtinrent, à froid, un liquide de composition $C_{10}H_{16}Cl_2$, auquel ils attribuèrent, sans démonstration, la formule d'un dichloro 1-2 pinane. L'entraînement à la vapeur de ce produit donne, dans le distillat, du chlorure de bornyle et un dérivé halogéné éthylénique liquide $C_{10}H_{15}Cl$, tandis qu'il reste dans le ballon un dérivé trihalogéné auquel les auteurs attribuèrent, également sans démonstration, la formule d'un trichloro 1-2-7 pinane $C_{10}H_{15}Cl_3$.

Sur les conseils de M. G. Brus, nous avons repris

---

2. A. Lipp, *Ber.*, 1923, t. 56, p. 2008-2107.
3. P. Vieles, *Bull. Inst. du Pin*, 1926, n° 30, p. 547.
4. G. Brus, *Bull. Inst. du Pin*, 1930, n° 12, p. 272.
5. M. Garino et A. d'Ambrosio, *Gazz. Chim. Ital.*, 1924, t. 54, p. 345-351.

l'étude des dérivés halogénés du pinane dans le but d'isoler ces dérivés à l'état pur et de déterminer leur constitution.

Ce travail est divisé en six chapitres :

1er *chapitre* : Le pinane. — Préparation. — Constantes physiques. — Spectre Raman.

2e *chapitre* : Action du chlore sur le pinane à la lumière.

3e *chapitre* : Identification du chloro-2 pinane. — Synthèses du *cis*-pinocamphéol et de la pinocamphone.

4e *chapitre* : Identification du chloro.7.pinane. — Synthèses du *cis*-myrtanol, du *cis*-myrtanal et du nopinène.

5e *chapitre* : Chloruration du pinane à chaud et en présence de catalyseurs. — Obtention du chlorure de bornyle (chloro.2.camphane) et du chloro.2.pinane.

6e *chapitre* : Conclusions.

Avant de commencer l'exposé de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. G. Brus, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'Institut du Pin, et à le remercier tout particulièrement pour la grande bienveillance, les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches.

CHAPITRE PREMIER

LE PINANE

I. — HISTORIQUE

L'étude de l'hydrogénation du pinène et du nopinène a donné lieu à un grand nombre de travaux.

En 1869, Berthelot[1] obtint le pinane, mélangé à du p. menthane et à des carbures benzéniques, dans les produits provenant de l'action de l'acide iodhydrique sur le « térébenthène ».

En 1901, P. Sabatier et Senderens[2] préparèrent le pinane par hydrogénation du pinène sur le nickel réduit, à 180°.

G. Vavon[3], en 1909, hydrogéna très facilement le pinène en employant le noir de platine comme catalyseur et obtint un hydrure identique à celui de Sabatier et Senderens. En 1910, G. Vavon[4] hydrogéna les pinènes de diverses essences de térébenthine et montra que l'action de l'hydrogène sur le pinène et le nopinène conduit au même hydrure.

---

1. Berthelot, *Bull. Soc. Chim.*, 1869, t. 11, p. 13 et p. 787.
2. Sabatier et Senderens, *C. R.*, 1901, t. 132, p. 1256.
3. G. Vavon, *C. R.*, 1909, t. 149, p. 997.
4. G. Vavon, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1129. — Voir aussi : G. Vavon et A. Husson, *C. R.*, 1923, t. 176, p. 989; et G. Vavon et M. Jakes, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, t. 41, p. 81 (Hydrogénations de mélanges de pinène et de composés à doubles liaisons conjuguées).

W. Ipatieff et Drachussoff[5], également en 1910, hydrogénèrent le pinène à température élevée, sous des pressions de 100 à 120 atmosphères, en présence de OCu, de Cu ou de Fe. En utilisant le fer comme catalyseur, aucune hydrogénation ne se produit et, dans ces conditions, les auteurs montrèrent que le pinène s'isomérise en dipentène, en donnant en même temps des produits de polymérisation. En présence de OCu au contraire, il y a fixation de 2 H ou de 4 H suivant la température : vers 265° on obtient le pinane mais vers 280-290° on obtient principalement du menthane. La réaction d'hydrogénation avec le Cu réduit se fait de la même façon, mais, à 280-290° c'est le pinane qui se forme et c'est seulement vers 300° que l'on obtient le menthane. L'action de ONi dans les mêmes conditions, est plus rapide et se fait à température moins élevée; dans ce cas, il se forme surtout du menthane.

A la même époque, Darmois[6] étudia l'hydrogénation des pinènes en présence de platine en vue de déterminer les dispersions rotatoires naturelle et magnétique de leur hydrure.

L'hydrogénation du pinène fut ensuite réalisée par Zelinsky[7], en 1911, qui obtint l'hydrure, à froid, en employant différents catalyseurs :

a) le palladium provenant de la réduction de $PdCl_6(NH_4)_2$ lui donna un pinane identique aux précédents, à la condition toutefois de faire arriver l'hydrogène lentement;

---

5. W. Ipatieff et Drachussoff, *Ber.*, 1910, t. 43, p. 3546-3553; et Ipatieff, *Ber.*, 1910, t. 43, p. 3387-3393 et *Journ. Soc. phys. chim. R*, 1911, t. 42, p. 1557-1576.

6. Darmois, *Thèse Doctorat ès-sciences physiques*, Paris, 1910.

7. N. D. Zelinsky, *Ber.*, 1911, t. 44, p. 2782-2784; et N. D. Zelinsky et R. J. Lewina, *Ann. der Chem.*, 1929, t. 476, p. 60 72.

b) en présence d'un fort courant d'hydrogène, en employant le Pd provenant de la réduction de Cl_4Pd, l'auteur conclut à une isomérisation du pinène en isopinène.

Mais Richter et Wolff[8] montrèrent ultérieurement que l'isopinène de Zelinsky n'est qu'un mélange de pinène et de pinane. Ces auteurs signalèrent également que le nopinène peut être isomérisé en pinène par Pd; si l'on poursuit l'action de H_2 en présence de ce catalyseur, on obtient alors le pinane.

A. Skita et W. A. Meyer[9], en 1912, utilisèrent des solutions colloïdales d'oxyde de platine ou de palladium pour la fixation d'une molécule d'hydrogène sur le pinène, en opérant sous une pression de 2 kg.-cm^2.

En 1920, S. S. Nametkin[10] reprit l'étude de l'hydrogénation du pinène et constata que les hydrures obtenus à des températures différentes ou par des procédés différents, présentent avec l'hydrure de Sabatier et Senderens des différences dans leurs propriétés physiques, ce qui lui fit supposer l'existence de pinanes isomères.

Dans un deuxième mémoire publié en 1923, S. S. Nametkin[11] signala que l'hydrogénation du l-pinène, d'après la méthode de Sabatier et Senderens, donne un pinane pur et homogène, tandis que l'hydrogénation du d-pinène effectuée dans les mêmes conditions, conduit à un mélange d'isomères. L'auteur

---

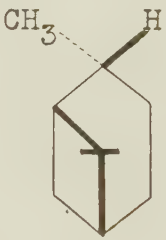
8. Richter et Wolff, *Ber.*, 1926, t. 59, p. 1733.
9. A. Skita et W. A. Meyer, *Ber.*, 1912, t. 45, p. 3579.
10. S. S. Nametkin, *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, 1920, t. 51, p. 147-151.
11. S. S. Nametkin, *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, 1923, t. 54, p. 177-195. — Voir aussi : S. S. Nametkin et A. Jarzeff, *Ber.*, 1923, t. 56, p. 832.

a préparé d'autre part l'hydrure de pinène par la série des réactions suivantes :

d. pinène → nitrosochlorure → nitrosopinène → pinocamphone → hydrazone → dihydropinène.

Cet hydrure possédant des propriétés physiques différentes de celles du pinane, l'auteur l'appela pinocamphane et admit l'existence de deux hydrures de pinène stéréo-isomères qu'il représenta par les formules stériques I et II,

I



II

dans lesquelles les traits renforcés représentent des liaisons situées au-dessus du plan de la feuille et les traits pointillés des liaisons situées au-dessous de ce plan.

A. Lipp[12] admit également l'existence de deux pinanes isomères *cis-trans*, après avoir constaté que l'hydrogénation du pinène par la méthode de Sabatier et Senderens (mais à 220-230°) et par la méthode de Fokin-Willstätter (à température ordinaire, en présence de mousse de platine) fournit des pinanes dont les propriétés physiques sont légèrement différentes. D'après l'auteur, l'hydrogénation au nickel suivant Sabatier et Senderens, donnerait probable-

12. A. Lipp, *Ber.*, 1923, t. 56, p. 2008-2107.

ment l'isomère *trans* et l'hydrogénation à température ordinaire, l'isomère *cis*.

Dans le même mémoire, Lipp étudia quelques propriétés chimiques du pinane; en particulier, il indiqua que sa bromuration donne un tétrabromure $C_{10}H_{16}Br_4$.

Reprenant en 1923 l'étude de l'hydrogénation catalytique du pinène et du nopinène très purs, G. Dupont[13] confirma que ces deux terpènes conduisent au même hydrure. Il signala en outre que l'hydrure de nopinène a toujours un pouvoir rotatoire inférieur à celui des hydrures des pinènes très actifs, en particulier de l'hydrure du d. pinène d'Alep; si l'on admet que le nopinène est une variété optique pure, comme l'ont supposé Vavon et Pariselle, son hydrure devrait avoir un pouvoir rotatoire supérieur à celui de l'hydrure du d. pinène d'Alep qui contient une certaine proportion de l. pinène; cette anomalie est peut-être due à l'existence d'isomères *cis-trans*. Cependant G. Dupont, Daure et Allard[14] n'ont décelé aucune différence entre les spectres Raman du pinane et du nopinane.

P. Vièles[15] publia en 1926, une étude comparative des divers procédés d'hydrogénation catalytique du pinène et du nopinène.

En 1930, P. Lipp[16] vérifia à nouveau que le pinène et le nopinène, hydrogénés par la méthode de Fokin-Willstätter, fournissent le même pinane, Zelinsky et Levina[17] ayant émis une opinion contraire. En effec-

---

13. G. Dupont, *Ann. de Chim.* (10), 1924, t. I, p. 261.
14. G. Dupont, Daure et Allard, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, t. 49, p. 1403.
15. P. Vièles, *Bull. Inst. du Pin*, 1926, n° 27, p. 473; n° 28, p. 493; n° 29, p. 525; n° 30, p. 545; n° 31, p. 575.
16. P. Lipp, *Ber.*, 1930, t. 63, p. 411-416.
17. N. Zelinsky et R. J. Levina, *Ann. der Chem.*, 1929, t. 473, p. 60-71.

tuant l'hydrogénation d'après ces auteurs, en présence de charbon palladié, P. Lipp obtint un pinane souillé de menthane et de p. cymène.

Enfin, en 1936, G. Dupont[18] montra que le pinène et le nopinène ne s'hydrogènent que très lentement à froid par le nickel de Raney et, en 1937, L. Faucounau[19] prépara le pinane par hydrogénation du pinène, à 140-150°, sous une pression de 160 kg.-cm², en présence de cobalt actif préparé par action de la soude sur un alliage Co-Al. L'hydrogénation qui, pour une demi-molécule, dure deux heures, est beaucoup plus lente que par le platine, à froid.

Nous avons préparé le pinane qui a servi de point de départ à nos recherches, par hydrogénation catalytique du pinène, à froid, en présence de platine d'Adams.

II. — CONSTANTES DES PINÈNES UTILISÉS

Nous avons utilisé :

1° le *d. pinane* provenant de l'hydrogénation du d. pinène de l'essence de térébenthine du pin d'Alep ;

2° le *l. pinane* provenant de l'hydrogénation du mélange de pinène et de nopinène de l'essence de térébenthine du pin maritime et celui obtenu par hydrogénation du l. nopinène.

Ces pinènes avaient les caractéristiques suivantes :

---

18. G. Dupont, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, t. 3, p. 1026.
19. L. Faucounau, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, t. 4, p. 65.

TABLEAU n° 1

	d. pinène de l'essence d'Alep	Mélange l. + dl. pinène + l. nopinène de l'essence de Bordeaux	l. nopinène de l'essence de Bordeaux
Eb_n	155°-156°	155°-156°	163°-164°
α_j*	+ 44°05	— 33°90	— 19°90
α_v	+ 49°84	— 38°	— 21°35
$(\alpha)_j$	+ 51°01	— 39°24	— 22°55
$(\alpha)_v$	+ 57°70	— 43°99	— 23°90
$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	1,13	1,12	1,07
n_D^{15}	1,4695	1,4762	1,4868
d_4^{15}	0,8637	0,8638	0,8740

* Rotations, sur 1 dm., pour les radiations j ($\lambda = 5.780$ Å) et v ($\lambda = 5.461$ Å) de l'arc à vapeur de mercure.

III. — HYDROGÉNATION

a) Préparation du catalyseur.

La méthode est celle indiquée par R. Adams[20].

Le platine est dissous dans l'eau régale; après plusieurs évaporations à siccité, on obtient l'acide chloroplatinique sous la forme d'une poudre rougeâtre. On prépare ensuite une solution de 3,5 g. de cet acide dans 10 cm³ d'eau et on ajoute 35 g. de nitrate de sodium chimiquement pur; en chauffant modérément le mélange, on évapore l'eau tout en agitant avec une tige de verre; on élève ensuite la température à 350-370° en 10 minutes environ;

20. R. Adams, *Organic Syntheses*, vol. VIII, p. 92.

la fusion se produit, des vapeurs nitreuses se dégagent, et un précipité brun d'oxyde de platine se sépare graduellement.

Pendant cette phase de l'opération, il est nécessaire d'agiter afin d'éviter la formation de mousse. Après 15 minutes, quand la température a atteint 400°, le dégagement gazeux a presque cessé. Au bout de 20 minutes, la température doit être aux environs de 500-550°; cette température doit être maintenue 30 minutes environ si l'on veut obtenir un catalyseur possédant le maximum d'activité et offrant le minimum de retard à la réduction.

Les réactions sont les suivantes :

$$PtCl_6H_2 + 6\ NO_3Na \longrightarrow (NO_3)_4Pt + 6\ ClNa + 2\ NO_3H$$
$$(NO_3)_4Pt \longrightarrow O_2Pt + 4\ NO_2 + O_2$$
$$O_2Pt + OH_2 \longrightarrow O_2Pt.OH_2$$

La masse obtenue est abandonnée au refroidissement et traitée par 50 cm³ d'eau; le précipité brun marron se concentre au fond de la capsule dans laquelle on a fait l'opération; on lave ce précipité deux ou trois fois par décantation et on filtre sur creuset à fond filtrant jusqu'à élimination des nitrates. Si l'opération a été bien conduite, la filtration se fait sans difficulté, mais si la température de fusion n'a pas été assez élevée ou si elle a été maintenue trop peu de temps, le précipité devient colloïdal et le rendement en catalyseur, ainsi que son activité, sont le plus souvent diminués.

Quelquefois, le précipité peut devenir colloïdal lorsque tous les nitrates ont été éliminés; dans ce cas, on arrête le lavage dès que le colloïde commence à se former, car de faibles quantités de NO_3Na n'affectent pas l'efficacité du catalyseur.

L'oxyde de platine ainsi obtenu est séché dans un dessiccateur d'où on prélève, à l'état sec, les quantités nécessaires pour les réductions. La réduction de l'oxyde en noir de platine se fait dans l'appareil à catalyse.

b) **Technique.**

Nous avons hydrogéné le pinène par fractions de 200 g. en solution dans une fois et demie leur poids d'alcool éthylique, en présence de 2 à 3 g. de noir de platine, par agitation dans une atmosphère d'hydrogène.

Il est nécessaire, pour que l'hydrogénation se fasse bien, de chauffer d'abord la solution de pinène dans l'alcool, au bain-marie, vers 30°; la chaleur dégagée pendant la réaction suffit ensuite pour maintenir cette température.

c) **Vitesse d'hydrogénation.**

Le volume d'hydrogène absorbé pendant l'unité de temps mesure la vitesse d'hydrogénation à chaque instant de la réaction.

Vavon[21] a mesuré la vitesse d'hydrogénation du pinène par le noir de platine.

G. Boeseken et P. J. Biltteimer[22] ont étudié l'influence du solvant (éther, alcool, acétate d'éthyle), sur la vitesse d'hydrogénation de ce terpène.

Nous avons suivi la réaction en notant le volume d'hydrogène absorbé dans des intervalles de temps égaux. La marche de l'hydrogénation est représentée par la courbe de la figure 1. Le noir de platine le plus

---

21. G. Vavon, *C. R.*, 1921, t. 173, p. 360.
22. G. Boeseken et P. J. Biltteimer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1916, t. 35, p. 288-298.

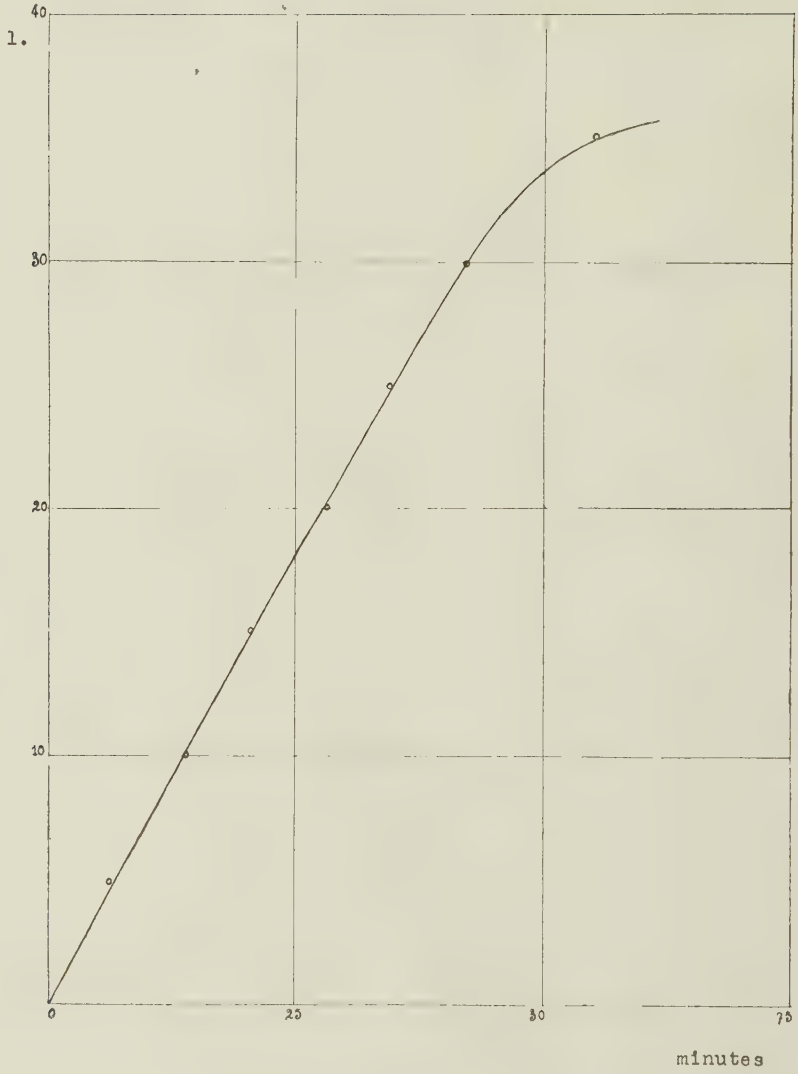


FIGURE 1.

actif que nous avons utilisé nous a permis de fixer 32 l. 94 d'hydrogène (volume nécessaire pour saturer 200 g. de pinène) en 54 minutes 30 secondes.

IV. — PURIFICATION DU PINANE

Lorsque l'absorption d'hydrogène est terminée, la solution alcoolique de pinane est filtrée afin de séparer le noir de platine. Celui-ci servira pour des hydrogénations ultérieures.

Le pinane est précipité par l'eau de sa solution alcoolique. Il ne contient habituellement que des traces de pinène non hydrogéné; on peut apprécier rapidement sa pureté en agitant 0 5 cm^3 avec 1 cm^3 de SO_4H_2 concentré, qui ne doit donner qu'une très faible coloration jaune paille.

Pour enlever ces traces de pinène, plusieurs procédés sont possibles :

a) oxydation du pinène par le permanganate de potassium à 1 ou 3%, filtration des boues de O_2Mn et entraînement à la vapeur du pinane inaltéré. Ce procédé est mauvais, car, d'une part, le pinène n'est pas entièrement oxydé, et, d'autre part, le pinane subit une très légère oxydation ainsi que l'a constaté P. Vièles[23]. N. Kijner[24] avait montré également que, dans le cas de mélanges de menthane, de menthène et de limonène, la purification des carbures saturés par le permanganate de potassium ne donne pas de bons résultats;

b) agitation avec SO_4H_2 concentré. Ce procédé est le meilleur, à la condition toutefois de n'avoir que de très faibles quantités de pinène à absorber et d'opérer

23. P. Vièles, *Bull. Inst. du Pin*, 1926, n° 28, p. 493.
24. N. Kijner, *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, 1913, t. 44, p. 1748.

à froid; en effet, une élévation de température provoquerait la formation de cymène.

Nous avons utilisé la technique suivante : le pinane brut est refroidi vers — 10°; on ajoute très lentement SO_4H_2 concentré en évitant toute élévation de température. On arrête l'addition d'acide lorsque la quantité ajoutée est égale au tiers du pinane traité. On laisse décanter. La couche inférieure, contenant l'acide sulfurique, est colorée en jaune clair si le pinane ne contient que des traces de pinène; elle serait colorée en rouge brun si le pourcentage de ce carbure était plus élevé. La couche supérieure formée par le pinane est lavée par une solution de CO_3Na_2 puis entraînée à la vapeur.

Après dessiccation sur SO_4Na_2 sec, le pinane ainsi purifié (qui ne donne plus de coloration avec l'acide sulfurique), est distillé sur le sodium.

c) pour éviter le traitement sulfurique, nous avons également opéré de la manière suivante :

le pinane contenant encore des traces de pinène non hydrogéné est soumis à une deuxième hydrogénation qui permet d'obtenir une saturation presque complète. Le produit est ensuite fractionné avec une colonne Dupont de 2 m., surmontée d'un déflegmateur; les traces de pinène passent dans les fractions de tête et on peut ainsi obtenir des fractions de pinane très pur.

Nous donnons ci-dessous les résultats d'une distillation fractionnée.

V. — DISTILLATION FRACTIONNÉE

4,250 kg. de pinane provenant de plusieurs hydrogénations ont été fractionnés en 25 fractions d'environ 200 cm^3; 249 g. de queues ont été éliminés.

Le pinane bout à 38° sous 4 mm. de mercure.

Le tableau n° 2 donne les poids et les constantes physiques des fractions successives. A l'exception des deux premières fractions contenant des traces de pinène et des fractions de queue, dont la rotation a baissé légèrement, les fractions de cœur ont les mêmes constantes physiques et représentent du pinane très pur.

TABLEAU n° 2.

Fractions	Poids en g.	% distillés	Eb 4mm	Rotations sur 1 dm. à 15°		n_D^{15}	d_4^{15}
				α_j	α_v		
1	160	3,76	37°	+ 22°50	+ 25°20	1,4648	0,8606
2	160	7,52	38	21,60	24,60	1,4647	0,8609
3	159	11,26	38	21,50	24,55	1,4647	0,8609
4	161	15,04	38	21,50	24,55	1,4647	0,8609
5	160	18,80	38	21,50	24,55	1,4647	0,8609
6	160	22,56	38	21,50	24,55	1,4647	0,8609
7	160	26,32	38	21,50	24,55	1,4647	0,8609
8	159	30,06	38	21,50	24,55	1,4647	0,8609
9	159	33,80	38	21,50	24,55	1,4647	0,8610
10	161	37,58	38	21,50	24,55	1,4647	0,8610
11	162	41,39	38	21,50	24,55	1,4647	0,8610
12	161	45,17	38	21,50	24,55	1,4647	0,8610
13	159	48,91	38	21,50	24,55	1,4647	0,8610
14	160	52,67	38	21,50	24,55	1,4647	0,8610
15	158	56,38	38	21,50	24,55	1,4647	0,8610
16	159	60,11	38	21,40	24,45	1,4647	0,8610
17	160	63,87	38	21,20	24,15	1,4647	0,8610
18	160	67,63	38	21,00	24,00	1,4647	0,8610
19	160	71,39	38	21,00	24,00	1,4647	0,8610
20	161	75,17	38	21,00	24,00	1,4647	0,8610
21	161	78,95	38	21,00	24,00	1,4647	0,8610
22	161	82,73	38	21,00	24,00	1,4648	0,8610
23	159	86,47	38	21,00	24,00	1,4648	0,8610
24	161	90,25	38-39	19,80	23,60	1,4648	0,8615
25	160	94,01	39	19,50	23,20	1,4649	0,8618
résidu	249	99,87					

VI. — CONSTANTES PHYSIQUES DU PINANE

Les constantes physiques du d. pinane provenant de l'hydrogénation du d. pinène d'Alep, celles du l. pinane obtenu par hydrogénation de l'essence de Bordeaux et celles du l. pinane provenant de l'hydrogénation du nopinène sont données dans le tableau n° 3.

TABLEAU n° 3.

	d. pinane (hydrogénation de l'essence d'Alep)	l. pinane (hydrogénation de l'essence de Bordeaux)	l. pinane (hydrogénation du nopinène)
Eb_n	166°	166°	165-166°
α_j	+ 21°50	— 18°75	— 20°40
α_v	+ 24°55	— 21°39	— 23°26
$(\alpha)_j$	+ 24°97	— 21°78	— 23°69
$(\alpha)_v$	+ 28°50	— 24°85	— 27°01
$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	1,141	1,141	1,141
n_D^{15}	1,4647	1,4648	1,4648
d_4^{15}	0,8612	0,8610	0,8609

Les constantes ci-dessus correspondent à celles du pinane pur que l'on trouve dans la littérature. Voir en particulier P. Vièles[25] et G. Dupont[26].

Spectre Raman. — Les diverses fractions de l. et de d. pinane purs nous ont donné des spectres Raman

25. P. Vièles, *Bull. Inst. du Pin*, 1926, n° 28, p. 494 et n° 30, p. 545.
26. G. Dupont, « Notes bibliographiques sur le pinène et les terpènes qui s'y rattachent », *Bull. Inst. du Pin*, 1932, n° 26, p. 39.

absolument identiques. Dans le tableau n° 4, nous indiquons le spectre de l'une d'elles.

Le spectre Raman du pinane avait été publié

TABLEAU n° 4*.

λ	N cm^{-1}	I
4427,7	360	f. 5
4433,4	386	f. 5
4437,5	406	f. 4
4440,9	426	f, 8
4449	467	f. 10
4446,4	543	f. 9
4478	613	an. 2
4484	643	tn. 8
4511	776	n. 5
4513	786	an. 4
4519,2	815	n. 7
4524,1	840	n. 6
4529	864	tn. 9
4533	884	an. 2
4541	923	f. 6
4543	937	f. 6
4547,1	952	an. 2
4553,4	981	f. 4
4558,1	1005	f. 4
4561,3	1019	n. 8
4562,5	1024	an. 2
4574,9	1086	n. 6
4578,9	1105	f. 8
4590,9	1163	n. 7
4596	1186	n. 4
4601	1210	f. 4
4605	1229	an. 7
4619	1295	n. 6
4625	1323	f. 3
4630	1346	an. 6
4650	1439	b. 8
4657	1471	

* Dans les tableaux des spectres Raman, les longueurs d'onde λ sont exprimées en Å; les fréquences Raman N, en cm^{-1}; les intensités sont notées approximativement de 0 à 10. (f = raie floue; tn = raie très nette; n = raie nette; an = raie assez nette; b = bande.)

précédemment par G. Dupont, Daure et Allard[27] et par G. B. Bonino et P. Cella[28].

---

27. G. Dupont, Daure et Allard, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, t. 49, p. 1401.

28. G. B. Bonino et P. Cella, *Mém. R. Acc. d'Italia. Cl. Sc. fis. mat. nat.*, vol. II, 1931, p. 23.

CHAPITRE II

ACTION DU CHLORE SUR LE PINANE A LA LUMIERE

I. — GÉNÉRALITÉS

L'action du chlore sur le pinane à la lumière diffuse, sans catalyseur, est presque nulle; par contre, cette réaction est très sensible à l'action de la lumière; la substitution s'effectue rapidement au soleil.

Nous étudierons successivement la chloruration du pinane entre 20° et 25°, sans catalyseur, mais au soleil ou à une lumière intense, puis à une température plus élevée et enfin en présence de catalyseur .

Nous avons fait réagir le chlore sur le pinane, molécule à molécule, soit Cl_2 = 71 g. sur $C_{10}H_{18}$ = 138 g., de façon à limiter autant que possible la substitution à la formation de dérivés monochlorés suivant la réaction :

$$C_{10}H_{18} + Cl_2 \longrightarrow C_{10}H_{17}Cl + ClH$$

L'action d'un excès de chlore favorise la formation de dérivés di- et polychlorés dont nous n'étudierons pas la constitution dans ce travail.

Dans chacun de nos essais, nous avons chloré une demi-molécule de pinane, soit 69 g., par une demi-molécule de chlore, soit 35,5 g.

Le chlore est préparé suivant la méthode de Grœbe par action d'une solution d'acide chlorhydrique pur (solution $d_{15} = 1{,}19$; 100 g. de solution contiennent 37,23 g. de ClH), sur un poids connu de permanganate de potassium, suivant la réaction :

$$2\,MnO_4K + 16\,ClH \longrightarrow 5\,Cl_2 + 2\,Cl_2Mn + 2\,ClK + 8H_2O$$

L'équation ci-dessus montre que pour préparer les 35,5 g. de chlore nécessaires à la chloruration de $\frac{1}{2}$ molécule de pinane, il faut 31,6 g. de permanganate de potassium, sur lequel nous avons fait réagir 157 g. de solution d'acide chlorhydrique.

La réaction se fait presque entièrement à froid; ce n'est qu'à la fin de l'addition de l'acide chlorhydrique, qu'il est nécessaire de chauffer le ballon au bain-marie.

II. - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareil servant à la chloruration est représenté par la fig. 2.

Un ballon de 1 litre, contenant 31,6 g. de MnO_4K, est surmonté d'une ampoule à robinet, contenant l'acide chlorhydrique; un tube latéral permet d'équilibrer la pression dans l'ampoule et dans l'appareil. Le chlore est lavé d'abord dans un laveur à eau pour arrêter les traces d'acide chlorhydrique entraîné, puis desséché dans deux laveurs à SO_4H_2 et deux tubes remplis de ponce enrobée de P_2O_5. Entre le ballon et les flacons laveurs, nous avons intercalé un robinet à trois voies et un flacon de sécurité contenant de la lessive de soude.

Le chlore pur et sec vient barboter dans le pinane

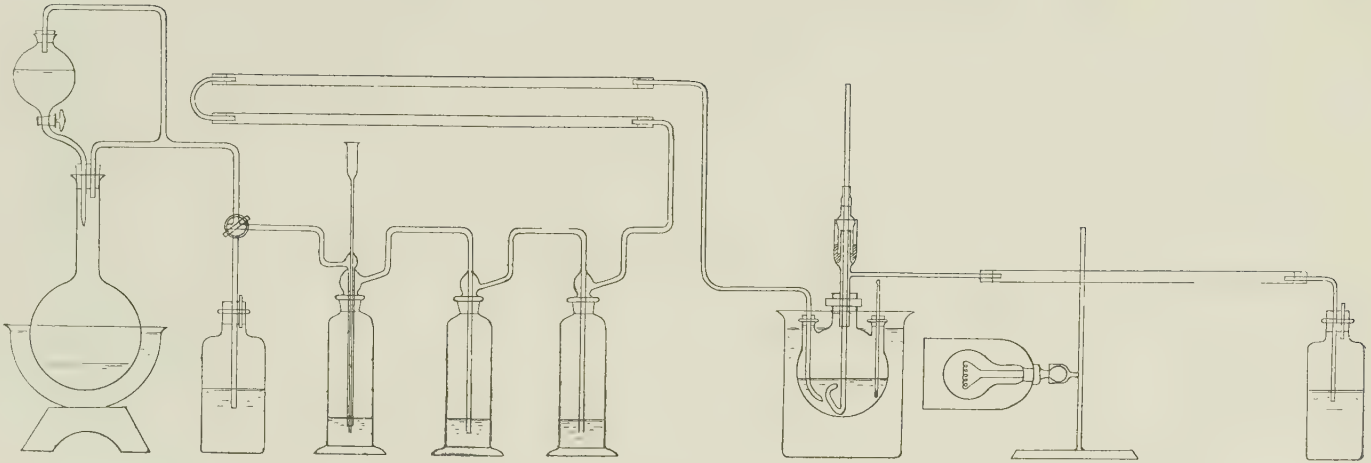


FIGURE 2.

placé dans un ballon de 500 cm^3, à trois tubulures, muni d'un agitateur de Witt à joint de mercure et d'un thermomètre. Le ballon est plongé dans un bécher de 3 litres muni d'un siphon à niveau constant ; une circulation d'eau maintient la température à 20-25°.

L'acide chlorhydrique formé dans la réaction se dégage par une tubulure soudée sur la gaine de l'agitateur et est absorbé dans un flacon contenant de la lessive de soude ; un tube à ponce phosphorique intercalé entre cet absorbeur et le ballon protège celui-ci contre l'humidité.

La chloruration se fait au soleil ou à la lumière d'une lampe de 500 watts, qui est concentrée sur le ballon à l'aide d'un manchon cylindrique en aluminium.

III. — MARCHE DE LA CHLORURATION

Le courant de chlore doit être assez lent et l'agitation du pinane suffisamment vive pour que tout le chlore entre en réaction.

On peut vérifier ceci en observant la coloration du laveur destiné à absorber ClH : une teinte jaune vert indique le dégagement de chlore.

L'appareil utilisé permet de régler très aisément le débit du chlore, d'après la vitesse d'écoulement de l'acide chlorhydrique.

Le ballon contenant le pinane est pesé avant et après chloruration. L'augmentation de poids permet d'évaluer la quantité de chlore fixé. La substitution de H par Cl, pour une ½ molécule de pinane, doit donner une augmentation de poids de 17,25 g. ; dans tous nos essais, cette augmentation de poids a varié de 16,5 g. à 17 g.

Le chloropinane brut est un liquide incolore, de densité légèrement inférieure à celle de l'eau, fumant à l'air avant lavage car il retient de l'acide chlorhydrique en dissolution. Il est lavé plusieurs fois à l'eau et avec une solution de carbonate de sodium à 5%. Nous avons vérifié que ces lavages ne modifient pas les constantes physiques du chloropinane brut et n'altèrent donc pas sa composition.

Le produit est ensuite séché sur SO_4Na_2 sec et ses constituants sont séparés par distillation fractionnée dans le vide.

Le chloropinane brut provenant du pinane dextrogyre a comme rotations (sur 1 dm.) : $\alpha_j = + 8°10$; $\alpha_v = + 9°15$ et celui provenant du pinane lévogyre : $\alpha_j = - 8°60$; $\alpha_v = - 9°90$.

Ces rotations ont été sensiblement les mêmes dans tous nos essais.

IV. — DISTILLATION FRACTIONNÉE

La distillation fractionnée du chloropinane brut doit se faire sous un vide très élevé, de l'ordre de 2 à 3 mm. de mercure. Nous avons constaté qu'un vide moins bon et par conséquent une température de distillation plus élevée, entraînent une décomposition du produit qui prend une teinte rose plus ou moins foncée, et dégage de l'acide chlorhydrique.

Nous avons utilisé un appareil en pyrex, à joints rodés, comprenant une colonne Crismer de 25 cm. de hauteur, à 15 spires. Il est bon d'introduire de l'azote et non de l'air par le capillaire destiné à régulariser l'ébullition. Le vide de 2 à 3 mm. a été obtenu par une pompe de Gaede.

La vitesse de distillation doit être très lente, de

l'ordre de une goutte chaque 2 ou 3 secondes, la séparation des monochlorures isomères étant très difficile. Chaque distillation a été effectuée sur 200 à 300 g. de chloropinane brut.

Le tableau n° 5 donne les poids et les constantes physiques des fractions successives provenant de la distillation du d. chloropinane brut et le tableau n° 6 les poids et les constantes de celles provenant de la distillation du l. chloropinane brut.

Les courbes des figures 3 et 4 représentent les variations de ces constantes.

TABLEAU n° 5.

Fractions	Poids en g.	% distillés	Eb 3mm	Rotations sur 1 dm.		n_D^{15}	d_4^{15}	Cl %
				α_j	α_v			
1	23	11,50	35°	+ 20°40	+ 23°20	1,4647	0,8608	0
2	37	30	36	+ 20,05	+ 22,95	1,4648		
3	6	33	55	— 4,50	— 5,20	1,4828		
4	5	35,50	55	— 6,60	— 7,00	1,4847		
5	6	38,50	55	— 7,10	— 7,70	1,4850		
6	5	41	55-56	— 7,50	— 8,50	1,4856	1,007	20,22
7	13	47,50	56	— 5,00	— 5,50	1,4870		
8	9	52	56-60	0,00	0,00	1,4880		
9	6	55	60-64	+ 5,10	+ 5,60	1,4902		
10	7	58,50	64	+ 6,60	+ 7,50	1,4910		
11	8	62,50	64-65	+ 7,50	+ 8,60	1,4915		
12	11	68	65-67	+ 8,50	+ 9,60	1,4929	1,030	20,34
13	7,5	71,75	67-75	+ 1,80	+ 2,20	1,5010		
14	7	75,25	75-90	— 8,50	— 9,40	1,5092		
15	5	77,75	90-95	— 11,50	— 13,50	1,5120	1,145	33,81
16	6	80,75	95-100	— 9,60	— 11,50	1,5138		
17	7,5	84,50	100-105	— 1,50	— 2,20	1,5192		
résidu	30	99,50						

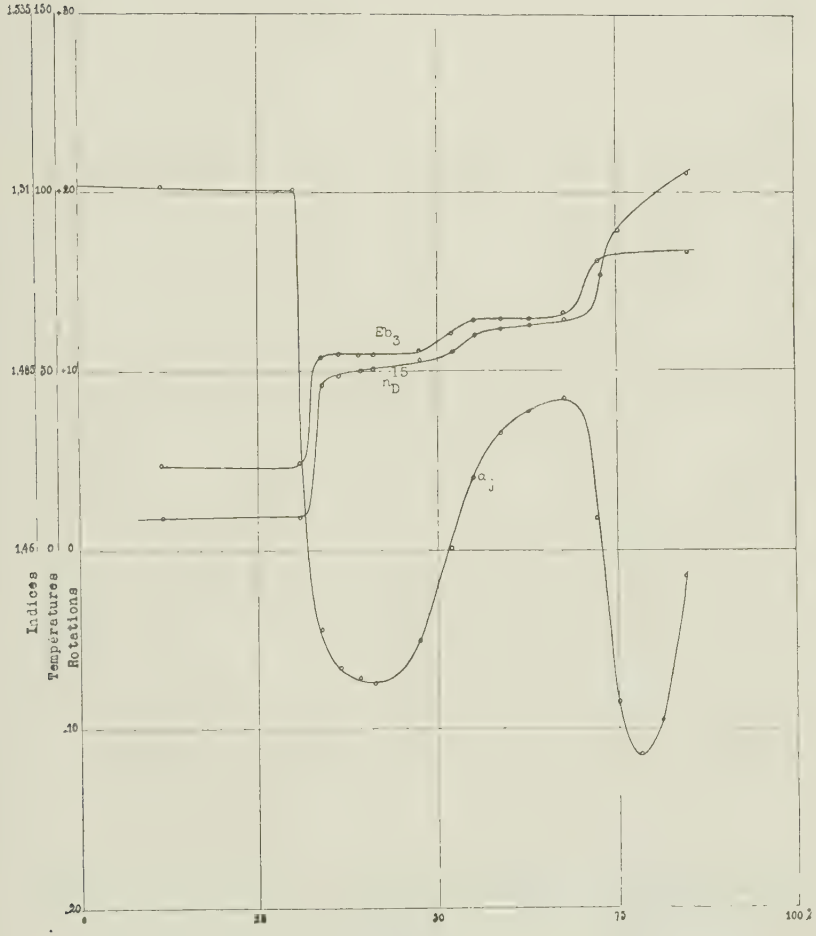

1,535 150 +30
1,51 100 +20
1,485 50 +10
1,46 0 0
Indices
Températures
Rotations
-10
-20
Eb3
-15
nD
αj
0
25
50
75
100 J

FIGURE 3.

TABLEAU n° 6.

Fractions	Poids en g.	% distillés	Eb 3mm	Rotations sur 1 dm. α_j	Rotations sur 1 dm. α_v	n_D^{15}	d_4^{15}	Cl %
1	16	8	35°	— 18°20	— 21°00	1,4647	0,861	0
2	31,5	23,75	35	— 18,40	— 21,10	1,4647		
3	26	36,75	35	— 18,12	— 20,85	1,4648		
4	6	39,75	55-56	+ 4,60	+ 5,10	1,4837		
5	6	42,75	56	+ 5,90	+ 6,60	1,4845		
6	10	47,75	56	+ 5,90	+ 6,60	1,4858	1,008	20,31
7	6	50,75	56	+ 5,00	+ 5,15	1,4865		
8	5	53,25	56	+ 3,50	+ 4,00	1,4872		
9	5	55,75	56-57	+ 2,40	+ 2,70	1,4877		
10	5,5	58,50	57-59	— 0,60	— 1,00	1,4885		
11	6	61,50	59	— 3,00	— 3,80	1,4892		
12	5	64,00	59-61	— 4,80	— 5,70	1,4900		
13	8	68,00	61	— 6,60	— 7,80	1,4908		
14	6	71,00	61	— 8,10	— 9,20	1,4915		
15	4	73	61	— 8,50	— 9,50	1,4931	1,032	20,14
16	6	76,00	61-80	— 4,50	— 4,80	1,4980		
17	6	79,00	80-87	+ 5,30	+ 6,40	1,5060		
18	5	81,50	87-95	+ 9,70	+ 11,30	1,5099		
19	7	85,00	95-99	+ 11,70	+ 13,50	1,5121	1,151	33,95
20	7	88,50	99-100	+ 7,80	+ 9,00	1,5142		
résidu	21,5	99,25						

V. — RÉSULTATS

1° Dans le cas du *d. chloropinane* brut, provenant de la chlororuration du *d. pinane* ($\alpha_j = + 21°50$) :

a) les deux premières fractions, représentant 30% du produit brut, sont constituées par du *pinane inalléré*; la rotation a simplement légèrement baissé; l'indice, $n_D^{15} = 1,4647$, n'a pas varié;

b) les rotations changent de signe et deviennent lévogyres pour les fractions 3 à 8, représentant 22%

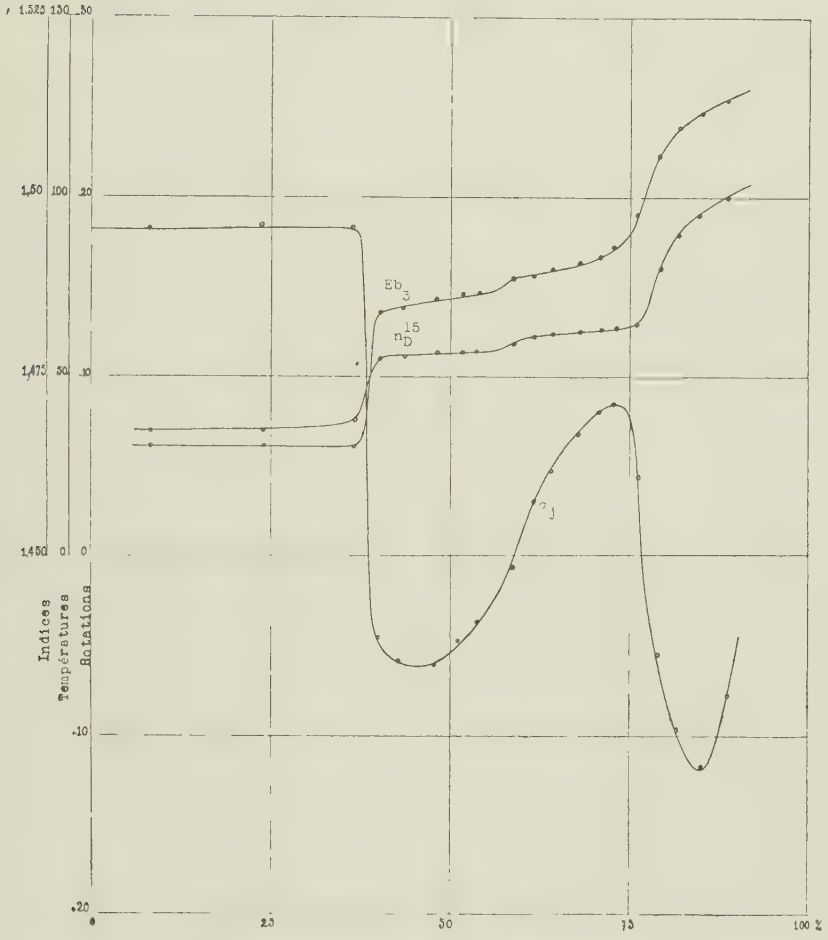

1,525 150 50
1,50 100 20
1,475 50 10
1,450 0 0
Indices
Températures
Rotations
-10
-20
0
25
50
75
100 %
Eb 3
n D 15
2 J

FIGURE 4.

du produit distillé; la courbe des rotations présente un minimum (α_j = — 7°50) pour la fraction 6. Le dosage du chlore effectué par la méthode de Baubigny et Chavanne a donné :

Cl % = 20,22. Calc. pour $C_{10}H_{17}Cl$: Cl % = 20,57.

Cette fraction correspond donc à un *l. monochloropinane*, de rotation de signe contraire de celle du pinane initial;

c) les rotations redeviennent positives pour les fractions 9 à 13, représentant 19,75% du produit distillé, avec un maximum (α_j = + 8°50) pour la fraction 12; le dosage du chlore sur cette fraction a donné : Cl% = 20,34. Cette fraction correspond donc à un *deuxième monochloropinane*, dextrogyre comme le pinane initial;

d) les rotations changent à nouveau de signe pour les dernières fractions 14 à 17, représentant 12,75% du produit distillé, avec un minimum pour la fraction 15 (α_j = — 11°50). Le dosage du chlore dans cette fraction a donné :

Cl % = 33,81. Calc. pour $C_{10}H_{16}Cl_2$: Cl % = 34,29.

Cette fraction correspond donc à un *dérivé dichloré* dont la rotation est de signe contraire de celle du pinane initial.

2° Dans le cas du *l. chloropinane* brut provenant de la chloruration du *l. pinane* (α_j = — 18°75) les résultats sont analogues :

a) les trois premières fractions, représentant 36,75% du chloropinane brut, sont constituées par du *pinane inaltéré*, dont la rotation a simplement très légèrement baissé;

b) les six fractions suivantes (4 à 9) représentant 19% du produit brut, sont dextrogyres, la rotation

étant maximum ($\alpha_j = +5°90$) pour la fraction 6. Le dosage du chlore dans cette fraction a donné : Cl% = 20,31. Cette fraction correspond à un *d. monochloropinane* de rotation de signe contraire de celle du pinane initial;

c) les sept fractions suivantes (10 à 16), représentant 20,25% du chloropinane brut, sont à nouveau lévogyres, avec une rotation minimum ($\alpha_j = -8°50$) pour la fraction 15. Le dosage du chlore dans cette fraction a donné : Cl% = 20,14. Cette fraction correspond à un *deuxième chloropinane*, actif dans le sens du pinane générateur;

d) les quatre dernières fractions, dextrogyres, représentant 12,50% du produit brut, correspondent à un dichlorure; ainsi, le dosage du chlore, dans la fraction 19, de rotation maximum ($\alpha_j = +11°70$) donne : Cl% = 33,95.

3° Plusieurs distillations fractionnées de d. et de l. chloropinane brut nous ont donné des résultats identiques à ceux des deux fractionnements que nous venons de décrire. L'ensemble de ces résultats permet de conclure que l'action du chlore sur le pinane dans les conditions ci-dessus donne :

30% environ de *pinane* identique au pinane initial,

20% environ d'un *premier monochlorure* $C_{10}H_{17}Cl$, *de pouvoir rotatoire de signe contraire de celui du pinane initial*,

20% environ d'un *deuxième monochlorure* $C_{10}H_{17}Cl$ *de pouvoir rotatoire de même signe que celui du pinane initial*,

12% environ d'un *dérivé dichloré, de pouvoir rotatoire de signe contraire de celui du pinane initial.*

Le résidu non distillable (18% env.) est surtout formé de *produits polychlorés.*

Nous verrons, dans les chapitres III et IV que le

premier monochlorure est le *chloro.2.pinane*, et que le deuxième monochlorure est le *chloro.7.pinane*.

Pour la commodité de l'exposé, nous appellerons provisoirement ces deux isomères *chloropinane A* et *chloropinane B*.

Une seule distillation fractionnée étant insuffisante pour obtenir ces deux monochlorures à l'état pur, nous avons réuni et distillé une deuxième fois les fractions correspondant à chacun d'eux, et provenant de plusieurs essais.

Nous donnons ci-dessous le résultat de ces deuxièmes distillations, qui nous ont permis d'obtenir à l'état pur les deux chloropinane isomères.

VI. — PURIFICATION ET CONSTANTES PHYSIQUES DES CHLOROPINANES A ET B

1. — l. chloropinane A (l. chloro.2.pinane).

a) Il provient de la chloruration du d. pinane. Nous avons réuni les fractions de première distillation dont les rotations α_j sont comprises entre — 4°50 et 5°00, et distillé leur mélange sous 2,5 mm. de mercure, avec le même appareil que précédemment.

Les résultats sont indiqués dans le tableau n° 7 et la variation des rotations des fractions successives représentée par la courbe de la figure 5.

La constance de la densité, de l'indice de réfraction, et des rotations des fractions de cœur, nous a permis de conclure à l'homogénéité de ces fractions, que nous avons considérées comme formées de l. chloropinane A pur.

TABLEAU n° 7.

Fractions	$Eb_{2,5}$	Rotations sur 1 dm.		$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	n_D^{15}	d_4^{15}
		α_j	α_v			
1	53 57°	— 2°20	— 2°60	1,18	1,4858	1,0058
2	57	— 4,25	— 5,00	1,19	1,4862	1,0062
3	57	— 5,25	— 5,80	1,11	1,4877	1,0075
4	57	— 5,25	— 5,80	1,09	1,4877	1,0075
5	57	— 5,50	— 6,00	1,09	1,4877	1,0075
6	57	— 5,50	— 6,00	1,09	1,4877	1,0075
7	57	— 5,50	— 6,00	1,09	1,4877	1,0075
8	57	— 5,05	— 5,50	1,10	1,4880	1,0077
9	58	— 1,10	— 1,40	1,272	1,4885	1,0086
10	58-59	0,00	0,00	0,00	1,4890	1,0093

On peut remarquer que la valeur absolue des rotations des fractions constituant le palier de deuxième distillation, est légèrement inférieure à la valeur absolue la plus élevée des rotations des fractions de première distillation. Ce fait semble indiquer une légère racémisation du produit.

b) *Microanalyse.*

5,531 mg. donnent 14,08 mg. CO_2 et 4,96 mg. H_2O
4,364 mg. donnent 10,13 mg. CO_2 et 3,89 mg. H_2O
Calc. pour $C_{10}H_{17}Cl$: C % = 69,56; H % = 9,85
Trouvé ..... C % = 69,43; H % = 10,04
et 69,42 et 9,88

Dosage du chlore (méthode de Baubigny et Chavane).

0,2130 g. donnent 0,1780 g. de ClAg d'où Cl % = 20,67
Calc. pour $C_{10}H_{17}Cl$: Cl % = 20,57

c) *Constantes physiques du l. chloropinane A* (*l. chloro. 2.pinane*).

$Eb_{2,5} = 57°$; $d_4^{15} = 1,0075$; $n_D^{15} = 1,4877$

$\alpha_j = -5°50$: $\alpha_v = -6°60$; $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,09$

$[\alpha]_j = -5°46$; $[\alpha]_v = -5°95$

Le calcul de la réfraction moléculaire pour $C_{10}H_{17}Cl$ a donné la valeur RM = 49,26, en adoptant la valeur 0,4 donnée par Eisenlohr[1] pour l'exaltation due au cycle tétraméthylénique du pinane.

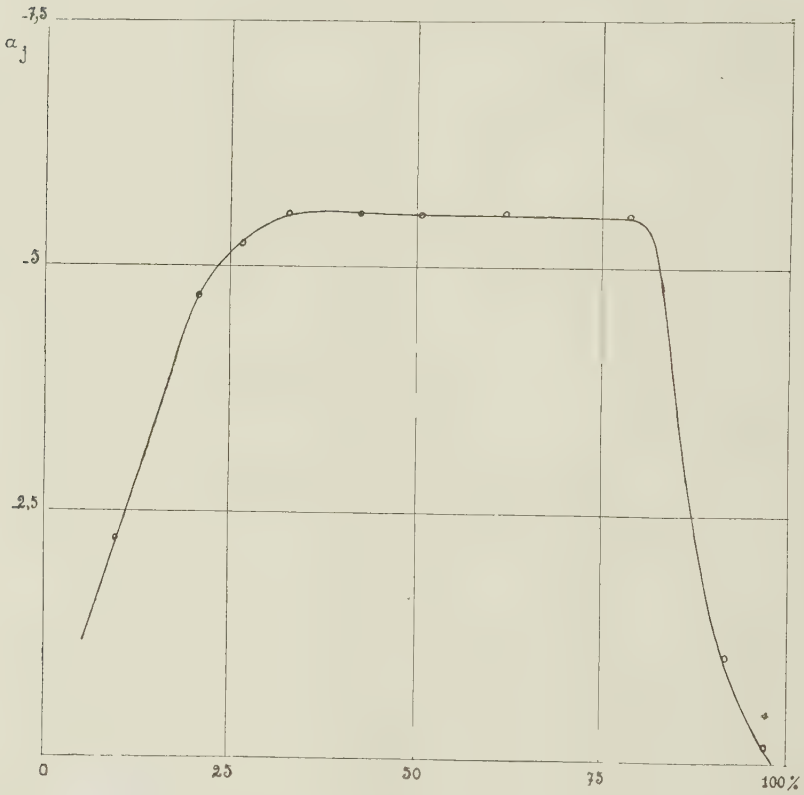


FIGURE 5.

La réfraction moléculaire déduite de la formule $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ de Lorentz et Lorenz est égale à 49,32.

La concordance des deux valeurs est une première

1. ROTH-EISENLOHR, *Refraktometer Hilfsbuch*, p. 83.
EISENLOHR, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1910, t. 75, p. 585 et 1922, t. 79, p. 129.

indication du maintien du cycle tétraméthylénique dans la molécule de chloropinane A.

Les constantes physiques du *d. chloropinane A* (*d.chloro.2.pinane*) obtenu par chloruration du l. pinane sont identiques aux précédentes.

$$Eb_{2,5} = 56° — 57°; \; d_4^{15} = 1{,}008; \; n_D^{15} = 1{,}4871;$$

$$\alpha_j = + 5°{,}52; \; \alpha_v = + 6°61; \; \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}09.$$

Spectre Raman du l. chloro.2.pinane. — Ce spectre est donné dans le tableau n° 8.

TABLEAU n° 8.

λ	N cm⁻¹	I
4404,8	243	an. 1
4411,4	273	an. 1
4424	340	an. 2
4433,3	386	an. 1
4437,5	406	f. 1
4449,1	467	an. 3
4471,2	578	f. 4
4478	613	f. 7
4484,6	648	n. 5
4499	717	n. 8
4504,4	742	f. 9
4511	776	f. 9
4519,5	815	an. 1
4529,4	864	tn. 9
4533,2	884	f. 2
4545	942	n. 6
4547,8	952	n. 6
4561,3	1019	f. 7
4567,4	1048	n. 8
4574,9	1086	an. 7
4578,9	1105	f. 8
4590	1163	an. 2
4596,8	1186	an. 8
4601	1210	f. 5
4612,6	1266	an. 4
4619,3	1295	an. 5
} 4650,3 } 4657	} 1439 } 1471	} b. 8

Comme il fallait s'y attendre, ce spectre contient les principales raies du pinane, mais en outre, les raies : 243, 273, 340, 578, 717, 742, 942, 1048 et 1266.

Le tableau n° 13 et le dessin des spectres donnés dans la figure 7, permettent la comparaison des spectres du pinane et de ses dérivés chlorés.

Nous reviendrons plus loin sur ce point.

2. — d. chloropinane B (d. chloro.7.pinane).

a) Il provient également de la chloruration du d. pinane. Nous avons réuni les fractions de première distillation dont les rotations α_j sont comprises entre + 5°00 et + 8°50 et distillé leur mélange dans les mêmes conditions que pour le l. chloropinane A.

Les résultats sont mentionnés dans le tableau n° 9. La variation des rotations des diverses fractions est représentée par la courbe de la figure 6.

TABLEAU n° 9.

Fractions	$Eb_{2,5}$	Rotations sur 1 dm.		$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	n_D^{15}	d_4^{15}
		α_j	α_v			
1	64-65°	+ 4°00	+ 4°40	1,10	1,4898	1,0110
2	65-66	+ 6,00	+ 6,80	1,13	1,4922	1,0140
3	66	+ 8,05	+ 8,90	1,11	1,4925	1,0170
4	66	+ 9,00	+ 10,05	1,11	1,4930	1,0198
5	66	+ 9,90	+ 10,95	1,10	1,4940	1,0215
6	66	+ 10,00	+ 11,00	1,10	1,4945	1,0230
7	66	+ 10,00	+ 11,00	1,10	1,4945	1,0230
8	66-67	+ 10,00	+ 11,00	1,10	1,4945	1,0230
9	68-69	+ 9,00	+ 9,90	1,10	1,4955	1,0260

Les valeurs observées pour les densités, les indices de réfraction et les rotations des fractions 6, 7 et 8, ne variant pas, nous avons conclu à l'homogénéité

de celles-ci et les avons considérées comme formées de d. chloropinane B pur.

b) *Microanalyse.*

4,075 mg. donnent 10,39 mg. CO_2 et 3,605 mg. H_2O
3,908 mg. donnent 9,96 mg. CO_2 et 3,495 mg. H_2O
Calc. pour $C_{10}H_{17}Cl$: C % = 69,56; H % = 9,85
Trouvé ..... C % = 69,54; H % = 9,90
et 69,51 et 10,01

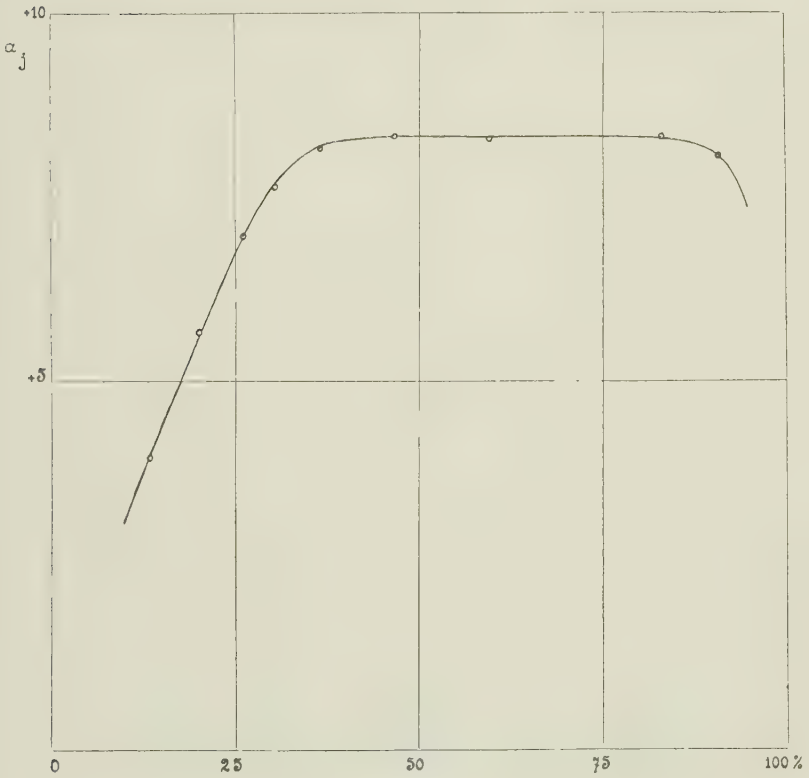


Figure 6.

Dosage du chlore (méthode de Baubigny et Chavane).

0,3203 g. donnent 0,2655 g. de ClAg d'où Cl % = 20,50
Calc. pour $C_{10}H_{17}Cl$: Cl % = 20,57.

c) Constantes physiques du d. chloropinane B (d. chloro.7.pinane).

$Eb_{2,5} = 66°$; $d_4^{15} = 1,023$; $n_D^{15} = 1,4945$

$\alpha_j = +10°00$; $\alpha_v = +11°00$; $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,10$

$[\alpha]_j = +9°77$; $[\alpha]_v = +10°75$

RM, calc. avec le cycle tétraméthylénique du pinane, pour $C_{10}H_{17}Cl = 49,26$. RM trouvé $= 49,13$.

La concordance de ces deux valeurs permet, comme pour le l. chloro.2.pinane, de penser que la molécule du chloropinane B possède encore le cycle tétraméthylénique du pinane.

Les constantes physiques du *l. chloropinane B* (*l. chloro.7.pinane*) provenant de la chloruration du l. pinane sont identiques à celles de son inverse optique.

Spectre Raman du d. chloro.7.pinane.

Ce spectre est donné dans le tableau n° 10.

Comme celui du chloro.2.pinane, ce spectre contient les principales raies du pinane et, en outre, les raies : 253, 284, 662, 717, 1044, 1139 et 1276. (Voir tableau n° 13 et figure 7.)

VII. — PURIFICATION ET CONSTANTES PHYSIQUES DU DÉRIVÉ DICHLORÉ

Le dérivé dichloré provenant de la chloruration du d. pinane est lévogyre.

Nous avons réuni les fractions de première distillation qui lui correspondent et dont les rotations α_j sont comprises entre — 8°50 et — 9°60 et distillé leur mélange sous 2,5 mm. de mercure.

TABLEAU n° 10.

λ	N cm^{-1}	I
4406,7	253	f. 2
4412,7	284	an. 2
4427,7	360	f. 5
4464,2	543	f. 7
4477,9	613	an. 4
4487,7	662	n. 6
4499,1	717	n. 8
4511	776	an. 4
4519,4	815	an. 2
4524,1	840	an. 1
4529,4	864	tn. 9
4533	884	an. 4
4547	952	an. 3
4553,4	981	an. 3
4561,5	1019	n. 2
4566,2	1044	n. 4
4574,8	1086	an. 6
4579	1105	f. 2
4585,9	1139	an. 6
4590,8	1163	f. 6
4596	1186	an. 4
4601	1210	f. 6
4605	1229	f. 2
4614,6	1276	f. 5
4619	1295	f. 4
4630	1346	f. 9
4650	1439	b. 8
4655	1471	

Les constantes des fractions sont indiquées dans le tableau n° 11.

TABLEAU n° 11.

Fractions	$Eb_{2,5}$	Rotations sur 1 dm.		$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	n_D^{15}	d_4^{15}
		α_j	α_v			
1	80-100°	— 4°00	— 4°60	1,15	1,5024	1,1502
2	100-101	— 8,05	— 9,20	1,15	1,5072	1,1551
3	102	— 11,50	— 13,01	1,13	1,5120	1,1558
4	102	— 12,80	— 14,50	1,132	1,5150	1,1567
5	102	— 12,80	— 14,50	1,13	1,5150	1,1567
6	102-103	— 11,20	— 13,30	1,09	1,5154	1,1580

Nous avons considéré les fractions 4 et 5 dont les constantes sont identiques, comme représentant le l. dichlorure. Ce produit, légèrement coloré en jaune, a une odeur camphrée très différente de celle des monochlorures précédents; ses constantes sont les suivantes :

$Eb_{2,5} = 102°$; $d_4^{15} = 1,1567$; $n_D^{15} = 1,5150$

$\alpha_j = -12°80$; $\alpha_v = -14°50$; $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,13$

$[\alpha]_j = -11°07$; $[\alpha]_v = -12°54$

Son spectre Raman pour lequel nous n'avons pu repérer que quelques raies, est donné dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU n° 12.

λ	N cm^{-1}	I
4488	662	f. 2
4496,3	702	f. 2
4501,4	727	f. 2
4513,3	786	f. 2
4529,5	864	an. 2
4647,9	1430	n. 3
4654,4	1481	
4687,4	1609	an. 3
4694,8	1645	an. 3

On remarquera la présence des raies de fréquence 1609 et 1645 cm^{-1} indiquant deux doubles liaisons.

La formule du dichlorure serait donc $C_{10}H_{12}Cl_2$; le dosage du chlore a donné les résultats ci-dessous :

0,3001 g. donnent 0,4117 g. de ClAg d'où Cl% = 33,95
Calc. pour $C_{10}H_{12}Cl_2$: Cl% = 34,97
Calc. pour $C_{10}H_{16}Cl_2$: Cl% = 34,29

L'étude de ce dérivé fera l'objet de recherches ultérieures.

VIII. — COMPARAISON DES SPECTRES RAMAN DU PINANE ET DE SES DERIVES CHLORES

Comme il résulte de l'examen du tableau n° 13 et de la figure 9, les principales raies du pinane se retrouvent dans les spectres du chloro.2. et du chloro.7.pinane, dont les molécules ont la même structure.

Le chloro.2.pinane et le chloro.7.pinane possèdent également un certain nombre de raies communes.

Par contre, les raies 243 an. 1, 273 an. 1, 340 an. 2,

TABLEAU n° 13

Pinane		Chloro.2.pinane		Chloro.7.pinane		Dichlorure	
		243	an. 1				
				253	f. 2		
		273	an. 1				
				284	an. 2		
		340	an. 2				
360	f. 5			360	f. 5		
386	f. 5	386	an. 1				
406	f. 4	406	f. 1				
426	f. 8						
467	f. 10	467	an. 3				
543	f. 9			543	f. 7		
		578	f. 4				
613	an. 2	613	f. 7	613	an. 4		
643	tn. 8	648	n. 5				
				662	n. 6	662	f. 2
						702	f. 2
		717	n. 8	717	n. 8		
						727	f. 2
		742	f. 9				
776	n. 5	776	f. 9	776	an. 4		
786	an. 4					786	f. 2
815	n. 7	815	an. 1	815	an. 2		
840	n. 6			840	an. 1		
864	tn. 9	864	tn. 9	864	tn. 9	864	an. 2
884	an. 2	884	f. 2	884	an. 4		
923	f. 6						
937	f. 6						
		942	n. 6				
952	an. 2	952	n. 6	952	an. 3		
981	f. 4			981	an. 1		
1005	f. 4						
1019	n. 8	1019	f. 7	1019	n. 2		
1024	an. 2						
		1048	n. 8	1044	n. 4		
1086	n. 6	1086	an. 7	1086	an. 6		
1105	f. 8	1105	f. 8	1105	f. 2		
				1139	an. 6		
1163	n. 7	1163	an. 2	1163	f. 6		
1186	n. 4	1186	an. 8	1186	an. 4		
1210	f. 4	1210	f. 5	1210	f. 6		
1229	an. 7			1229	f. 2		
		1266	an. 4				
				1276	f. 5		
1295	n. 6	1295	an. 5	1295	f. 4		
1323	f. 3						
1346	an. 6			1346	f. 9		
1439 }	b. 8	1439 }	b. 8	1439 }	b. 8	1430 }	b. 6
1471 }		1471 }		1471 }		1481 }	
						1609	an. 3
						1645	an. 3

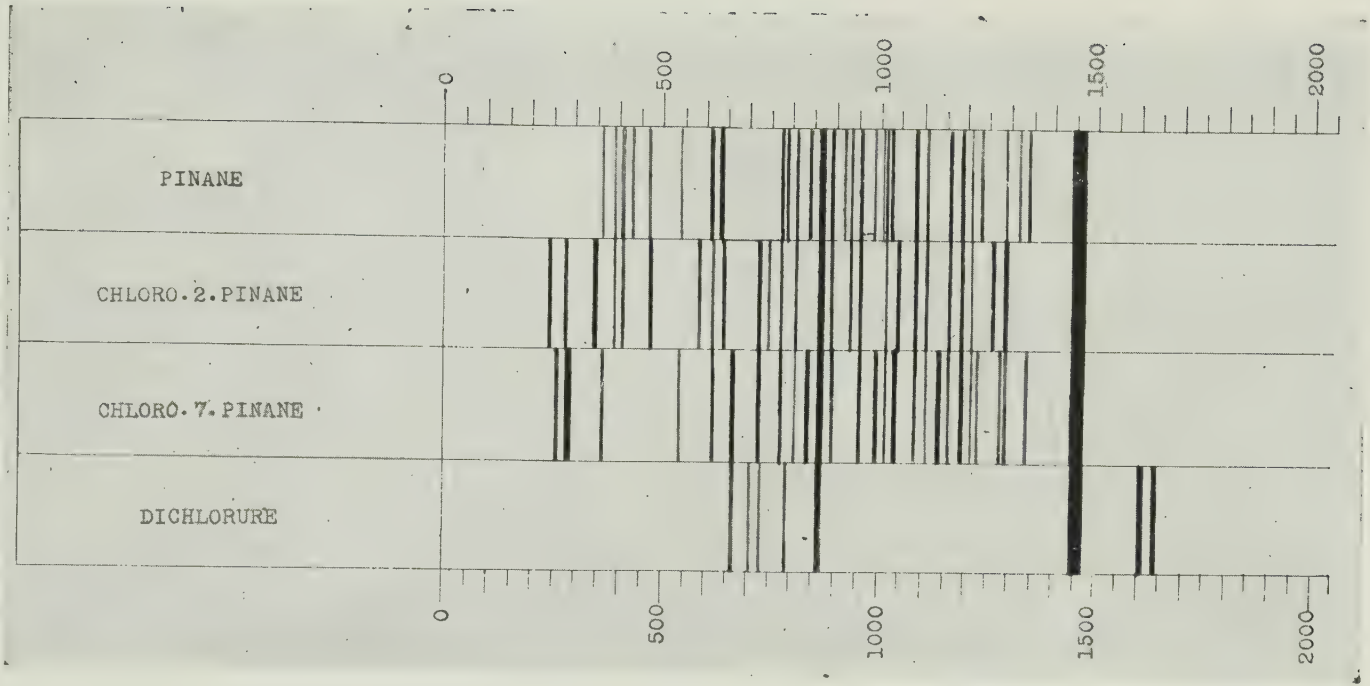

0
500
1000
1500
2000
PINANE
CHLORO. 2. PINANE
CHLORO. 7. PINANE
DICHLORURE
0
500
1000
1500
2000

FIGURE 7.

578 f. 4, 742 f. 9 et 942 n. 6, sont particulières au chloro.2.pinane, et les raies 253 f. 2, 284 an. 2, 662 n. 6 et 1139 an. 6 au chloro.7.pinane.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature, de spectres Raman de dérivés halogènes terpéniques qui, par comparaison, nous auraient permis de préciser la fréquence caractéristique de la liaison Cl-CH dans la molécule de chloro.2.pinane.

Le chloro.7.pinane possédant l'halogène en chaîne latérale, nous avons comparé son spectre avec ceux de dérivés halogénés de la série grasse et avec celui du chlorure de benzyle.

D'après les travaux effectués par Kohlrausch et ses collaborateurs[2] sur les spectres Raman de dérivés halogénés d'hydrocarbures de la série grasse, ramifiés ou non, la fréquence de la liaison Cl-CH_2 serait entre 650 et 684 suivant le composé étudié. Le chlorure de benzyle[3] a également une raie intense à 678. On peut remarquer que le chloro.7.pinane, a une raie intense à 662, qui est probablement due à la liaison Cl-C primaire.

---

2. Kohlrausch, Der Smekal-Reman-Effekt. Ergänzungsband, 1931-1937, p. 172.

3. Tables annuelles de constantes et données numériques. Effet Raman, 1937, p. 82.

CHAPITRE III

IDENTIFICATION DU CHLORO.2.PINANE

Synthèses du *cis*-pinocamphéol et de la pinocamphone

Nous avons démontré que le *chloropinane A* est le *chloro.2.pinane* par les réactions suivantes :

1° La *réduction* permet d'obtenir du *pinane* de constantes identiques à celles du pinane générateur.

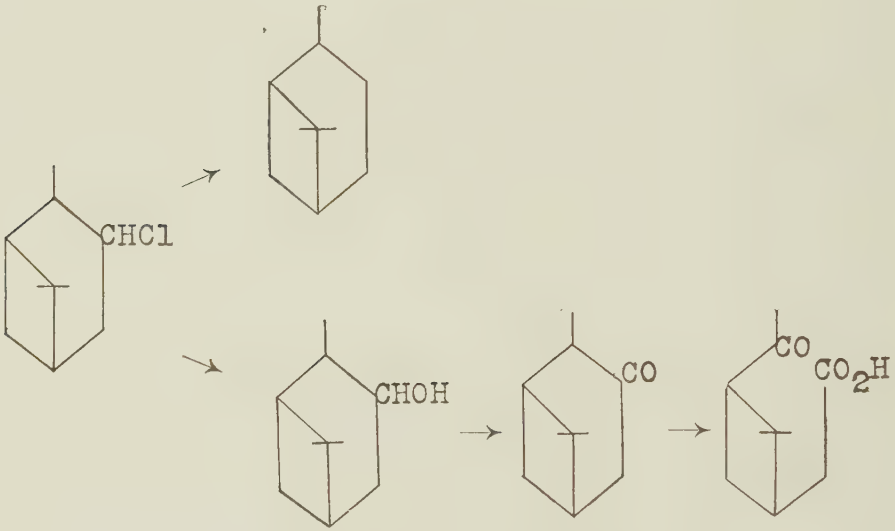
Avec le couple Zn-Cu, le rendement est presque quantitatif :

$$C_{10}H_{17}Cl \longrightarrow C_{10}H_{18}$$

Cette réaction montre que la structure du pinane est conservée dans le chloropinane A.

2° Le *remplacement de Cl par OH* donne du *cis-pinocamphéol* que nous avons identifié par ses constantes et par sa transformation en pinocamphone, identifiée elle-même par ses constantes, en particulier par son spectre Raman, et par son oxydation permanganique en acide pinonique.

Cette réaction prouve que le chloropinane A est le chloro.2.pinane.



La *saponification* de ce chloropinane, par les hydroxydes alcalins, alcalino-terreux ou par l'hydroxyde d'argent humide, ne peut se faire, car il se produit principalement une déchlorhydratation.

De même, l'action de l'acétate d'argent ou de l'acétate de sodium en solution acétique conduit à des carbures, par déchlorhydratation, et non à l'*acétate* qui aurait pu être plus facilement saponifié que le chlorure.

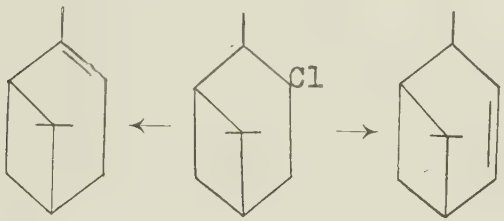
Nous avons pu, par contre, réaliser le remplacement de Cl par OH dans le chloropinane par *voie magnésienne.*

Le chloropinane donne, avec le magnésium, dans l'éther anhydre, le chlorure de pinylmagnésium qui, par addition d'oxygène, puis par hydrolyse du com-

plexe, permet d'obtenir, avec un bon rendement, le *cis* pinocamphéol.

$$C_{10}H_{17}Cl \longrightarrow C_{10}H_{17}MgCl \longrightarrow C_{10}H_{17}OMgCl \longrightarrow C_{10}H_{17}OH$$

3° La *déchlorhydratation* du chloro.2.pinane, par le phénate de potassium, nous a donné de l'α-pinène mélangé probablement de pinène.



Nous allons étudier successivement chacune de ces réactions.

I. — RÉDUCTION DU CHLORO.2.PINANE

1° La réduction par le *sodium et l'alcool* absolu au reflux, n'a pas donné de résultat. Il en est de même, à température plus élevée, avec l'alcool amylique, à l'ébullition (131°).

Dans chaque cas nous avons retrouvé le chloropinane inaltéré.

2° La réduction par l'*amalgame d'aluminium* n'a pu être également effectuée.

L'amalgame d'aluminium a été préparé d'après la méthode de Wislicenus et Kauffmann[1].

Des copeaux d'aluminium dégraissés sont décapés par une lessive de soude à 1 % puis lavés à l'eau, on les recouvre

1. Wislicenus et Kauffmann, *Ber.*, 1895, t. 28, p. 1325

ensuite d'une solution de bichlorure de mercure à 1%. Au bout de quelques minutes, on décante, on lave à l'eau, on décape de nouveau à la soude et on amalgame une deuxième fois. On lave ensuite avec soin à l'eau, à l'alcool et à l'éther et l'on utilise de suite.

L'aluminium amalgamé ainsi préparé a été introduit dans une solution de chloropinane dans l'éther et l'alcool à 96°; il se produit un dégagement d'hydrogène et une élévation de température.

La réaction terminée, on ajoute de l'eau et on filtre. Par extraction à l'éther, on recueille un produit qui présente les mêmes constantes que le chloropinane initial.

3° *Réduction par le couple zinc-cuivre.* — Le couple zinc-cuivre nous a permis au contraire de réduire le chloropinane en pinane.

Le couple zinc-cuivre a été préparé de la manière suivante[2] :

On introduit 10 g. de poudre de zinc dans une solution de 8 g. de sulfate de cuivre dans 200 cc. d'eau. On agite quelques instants, puis on lave plusieurs fois par décantation. La poudre de zinc cuivrée est ensuite essorée soigneusement et employée directement.

27 g. de chloropinane de rotation $\alpha_j = -5°,50$ sont dissous dans dix fois leur poids d'alcool à 60°, on ajoute la poudre de zinc cuivrée et l'on chauffe au reflux environ 5 heures; après refroidissement, le contenu du ballon est filtré; on ajoute de l'eau et on extrait le produit de la réaction à l'éther. Après évaporation du solvant, il est séché sur sulfate de soude; sa rotation était : $\alpha_j = +16°50$; il donnait encore la réaction du chlore.

---

2. Straus, *Ann. der Chem.*, 1905, t. 342, p. 238; Weyl, *Les méthodes de la Chimie Organique*, t. 2, p. 216.

Par distillation fractionnée sous 3 mm., nous avons obtenu :

a) Une première fraction de 17 g., distillant à 35° et constituée par du pinane de constantes : $\alpha_j = + 19°50$; $\alpha_v = + 22°40$; $n_D^{15} = 1,4649$.

b) Une deuxième fraction de 8 g., distillant à 55°-56°, constituée par du chloropinane : $\alpha_j = - 4°20$; $\alpha_v = - 4°40$; $n_D^{15} = 1,4840$.

La réduction a donc été incomplète, mais le chloropinane récupéré, traité une deuxième fois par le couple zinc-cuivre a donné un produit brut de constantes : $\alpha_j = + 18°50$; $\alpha_v = + 21°60$; $n_D^{15} = 1,4730$ et sa distillation fractionnée nous a donné principalement du pinane de constantes : $Eb_3 = 35°$; $\alpha^j = + 19°65$; $\alpha_v = + 22°60$; $n_D^{15} = 1,4650$.

Le spectre Raman du carbure ainsi obtenu permet bien de l'identifier avec le pinane.

365 f. 9; 426 f. 8; 467 an. 2; 517 f. 3; 543 an. 4; 618 an. 5; 648 n. 6; 756 an. 8; 776 an. 4; 820 f. 3; 864 n. 7; 918 f. 3; 952 f. 6; 981 f. 5; 1000 f. 4; 1019 an. 6; 1039 an. 3; 1086 an. 5; 1101 f. 7; 1163 f. 8; 1186 f. 8; 1229 f. 2; 1295 an. 6; 1323 f. 7; 1369 f. 6; 1389 f. 3; 1425-1471 b. 6.

II. — SYNTHÈSES DU *CIS*-PINOCAMPHÉOL ET DE LA PINOCAMPHONE

1. — Préparation du magnésien du chloro.2.pinane.

Une solution de 21,6 g. de l.chloro.2.pinane (1/8 de molécule) dans 150 cm³ d'éther anhydre est versée goutte à goutte sur 3,1 g. de magnésium en rognures (excès de 6 cg. sur la quantité théorique), recouvert d'éther anhydre.

L'appareil utilisé est l'appareil ordinaire servant à la préparation des magnésiens; il est soigneusement

desséché et privé d'air, la réaction se faisant en atmosphère d'hydrogène.

La réaction ne se déclanche que si les produits sont rigoureusement anhydres. Si cette condition n'est pas réalisée, les procédés employés habituellement pour déclancher la réaction (addition d'une paillette d'iode ou d'une petite quantité d'iodure de méthyle) restent sans effet.

Nous avons été ainsi amené à enlever toute trace d'humidité à la solution éthérée de chloro.2.pinane en la conservant une heure environ sur une petite quantité de sodium en fil, avant de l'introduire dans l'ampoule de l'appareil. Cette précaution prise, la réaction s'est amorcée en général au bout de quelques minutes, en chauffant légèrement le ballon au moyen d'une ampoule électrique à filament de carbone et en introduisant un cristal d'iode; elle se poursuit alors normalement jusqu'à dissolution complète du magnésium.

$$C_{10}H_{17}Cl + Mg \longrightarrow C_{10}H_{17}—Mg—Cl$$

Cependant, dans quelques essais, les moyens ci-dessus se sont montrés encore insuffisants pour déclancher la réaction; nous avons alors tourné la difficulté de la manière suivante : on place dans le ballon, le magnésium et un cristal d'iode sans ajouter d'éther anhydre; on chauffe légèrement et lorsque les vapeurs d'iode apparaissent, on verse une quantité suffisante de solution éthérée de chloro.2.pinane pour recouvrir le magnésium.

2. — **Fixation de l'oxygène sur le magnésien du chloro.2.pinane.**

$$C_{10}H_{17} — Mg—Cl + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_{10}H_{17}—O—Mg—Cl$$

On fait passer pendant une demi-heure un courant

assez lent d'oxygène sec dans la solution éthérée de chlorure de pinylmagnésium précédente. Il se forme un complexe blanchâtre, pâteux; la température a tendance à s'élever et une réfrigération à l'eau glacée est nécessaire.

Lorsque le dégagement de chaleur a cessé, on continue à faire passer l'oxygène pendant 15 minutes environ.

3. — **Hydrolyse du complexe.**

L'action de l'eau sur le complexe précédent se fait suivant la réaction :

$$2\,C_{10}H_{17}\text{-O-Mg-Cl} + 2\,HOH \longrightarrow 2\,C_{10}H_{17}OH + Cl_2Mg + (HO)_2Mg$$

On ajoute d'abord de l'eau glacée dans le ballon contenant le complexe, puis le tout est versé dans un bécher contenant une solution ammoniacale de chlorure d'ammonium destinée à dissoudre la magnésie, et on agite environ 1 heure.

Après repos, il se sépare une couche éthérée contenant les produits de la réaction, que l'on sépare avec une ampoule à robinet. On épuise à l'éther la solution aqueuse et on réunit l'éther de lavage à la solution éthérée précédente.

4. — **Extraction et purification de l'alcool.**

La solution éthérée précédente est séchée sur SO_4Na_2 sec et le solvant est distillé.

L'alcool brut se présente sous l'aspect d'un liquide jaune clair d'odeur agréable, d'indice $n_D^{15} = 1{,}4831$.

Nous avons distillé 35 g. de produit, provenant de

deux opérations, sous 3 mm. de mercure et avons obtenu les fractions suivantes :

Fractions	Poids	Eb_3	n_D^{15}
—	—	—	—
1	2 g.	30°-31°	1,4705
2	5	50°-55°	1,4832
3	22	72°	cristallise
4	2,5	72°-100°	liquide très visqueux
Résidu	3,5		

La première fraction est un carbure qui semble être du pinane; la deuxième du chloro.2.pinane inaltéré; la quatrième fraction visqueuse, distillant très haut, est constituée très certainement par le produit résultant de la réaction de condensation :

$$2\ C_{10}H_{17}Cl + Mg \longrightarrow Cl_2Mg + C_{10}H_{17}—C_{10}H_{17}$$

La faible quantité de ce produit ne nous a pas permis de le purifier et de l'analyser.

La fraction principale (22 g.) cristallise en cours de distillation, ce qui rend nécessaire l'emploi d'un réfrigérant à large section.

Comme nous allons le montrer, elle est constituée par du l. *cis*-pinocamphéol, qui a été obtenu avec un rendement de 57%.

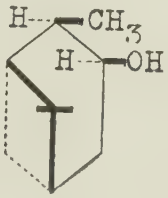
Auparavant, nous résumerons les données trouvées dans la littérature sur les constantes des pinocamphéols et sur leur stéréoisomérie.

5. — **Sur la stéréoisomérie des pinocamphéols.**

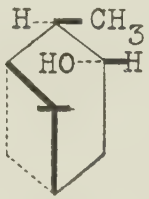
Ainsi que H. Schmidt et L. Schulz[3] l'ont indiqué dans un travail sur la stéréoisomérie dans les séries

3. H. Schmidt et L. Schulz, *Ber. der Schimmel*, 1934, p. 97-100.

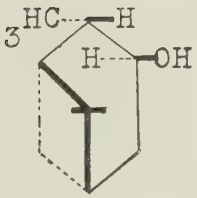
du pinocamphéol et du menthol, la théorie permet de prévoir l'existence de 4 pinocamphéols inactifs stéréo-isomères auxquels correspondent 8 pinocamphéols actifs et que nous représenterons par les formules : I, II, III, IV.



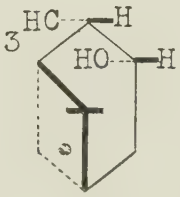
I



II



III



IV

Mais on ne connaît que deux dl. pinocamphéols et 4 pinocamphéols actifs auxquels les auteurs attribuent les constantes suivantes[4] :

	F.	Eb_{760}	α_D	d_{15}	n_D^{15}
	—	—	—	—	—
d. et l. *cis* pinocamphéols...	57°	219°	+ 36°	0,973	—
dl. *cis* pinocamphéol	42	219	± 0	0,973	—
d. et l. *trans* pinocamphéols.	67	217	+ 55	0,968	1,4833
dl. *trans* pinocamphéol	36	217	± 0	0,968	—

Ces constantes concordent avec celles données par les chimistes qui se sont occupés antérieurement des

4. Les densités ont été déterminées sur les produits à l'état de surfusion.

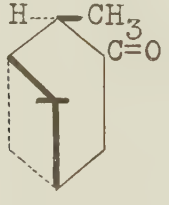
pinocamphéols[5] et avec celles données par T. Kuwata[6] dans un travail récent sur la stéréochimie de ces alcools :

l. *cis* pinocamphéol : F. 55°-56°, $(\alpha)_D^{20} = -28°5$.
dl. *cis* pinocamphéol : $d_4^{20} = 0{,}9799$, $n_D^{20} = 1{,}4856$.
d. *trans* pinocamphéol : F. 66-67°, $d_4^{20} = 0{,}9648$, $n_D^{20} = 1{,}4840$.
dl. *trans* pinocamphéol : $d_4^{20} = 0{,}9652$, $n_D^{20} = 1{,}4831$.

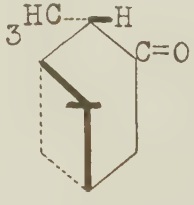
D'après la règle de Auwers[7]-Skita[8], la structure *cis* a été attribuée à l'isomère F. 57° et la structure *trans* à l'isomère F. 67°, de densité et d'indice plus faibles que le premier.

H. Schmidt et L. Schulz admettent que l'isomérie *cis-trans* des deux pinocamphéols stéréoisomères connus est due aux positions respectives du groupement — CH_3 et du cycle tétragonal, la configuration *cis* étant celle où ce groupement est en position *cis* par rapport au cycle (formules I et II).

Les pinocamphéols I et II doivent donc donner par oxydation la même *cis*-pinocamphone (V) et les alcools III et IV la même *trans*-pinocamphone (VI).



V



VI

5. Voir Simonsen, *The Terpenes*, vol. II, p. 177.
6. T. Kuwata, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, t. 59, p. 2509-2511.
7. K. Auwers, *Ann. der Chem.*, 1920, t. 420, p. 91.
8. A. Skita, *Ber.*, 1920, t. 53, p. 1792; A. Skita et A. Schneck, *ibid.*, 1922, t. 55, p. 144.

D'après ces auteurs, la stéréoisomérie des pinocamphéols ne serait pas due à la configuration du groupe alcool secondaire H—C(—OH), comme celle du bornéol et de l'isobornéol, car elle se maintiendrait pour les pinocamphones provenant de leur oxydation, contrairement à ce qui a lieu pour le camphre.

Ainsi, l'oxydation chromique du l.*cis* pinocamphéol F. 57°, donne la d.*cis* pinocamphone de constantes :

$$Eb_{760} = 212°,\ \alpha_D = +17°90,\ d_{15} = 0{,}966,\ n_D^{20} = 1{,}47456$$

et l'oxydation chromique du d.*trans* pinocamphéol F. 67°, la d.*trans* pinocamphone de constantes :

$$Eb_{760} = 211°,\ \alpha_D = +22°5,\ d_{15} = 0{,}964,\ n_D^{20} = 1{,}47260$$

De même, les dl. pinocamphéols *cis* et *trans* conduisent à deux pinocamphones inactives; les auteurs ne donnent pas les constantes de ces cétones mais les différencient par leurs oximes : l'oxime de l'isomère *cis* fond à 88°, celle de l'isomère *trans* à 89°, le mélange des deux subissant une forte dépression du point de fusion, qui devient égal à 65°.

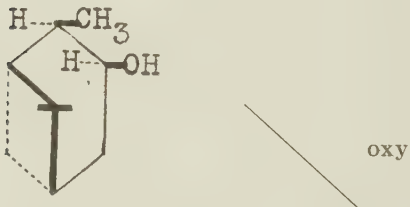
La démonstration de l'existence des deux pinocamphones stéréoisomères, admise par H. Schmidt et L. Schulz, ne repose que sur des différences assez faibles dans leurs constantes physiques; d'autre part, dans une note infrapaginale[9] ces savants indiquent que les pinocamphones étaient obtenus par entraînement à la vapeur à partir de leurs semicarbazones, en solution oxalique, et que, par suite de la possibilité d'une isomérisation pendant cette opération, ces cétones pouvaient ne pas être absolument pures.

Aussi, en l'absence de preuves expérimentales plus

9. *Ber. der Schimmel*, 1934, p. 98 note 5.

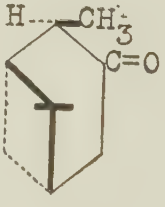
certaines, nous pensons qu'il est préférable d'interpréter l'isomérie des deux pinocamphéols connus, par les positions respectives du groupement —OH et du cycle interne, comme dans le cas du bornéol et de l'isobornéol.

Les faits chimiques semblent bien confirmer cette interprétation.



l. *cis.* pinocamphéol
F. 57°

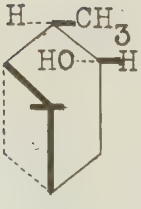
oxydation



d. pinocamphone

oxydation

Na + C_2H_5OH



d. *trans* pinocamphéol
F. 67°

Ainsi, l'oxydation chromique du l.*cis* pinocamphéol, F. 57°, donne la d. pinocamphone[10] et la réduction de cette cétone par le sodium et l'alcool conduit au d.*trans* pinocamphéol F. 67°.

Il semble difficile d'interpréter cette isomérisation autrement que par les formules ci-dessus, comme le fait d'ailleurs T. Kuwata[11].

Il faut d'ailleurs remarquer que les relations d'isomérie dans la série du pinocamphéol sont analogues à celles de la série du bornéol.

Ainsi, l'oxydation du l.*cis* pinocamphéol donne la d. pinocamphone, et celle du d.*trans* pinocamphéol donne aussi la d. pinocamphone, mais sans inversion de l'activité optique[12], de même que l'oxydation du l. isobornéol (isomère *cis*)[13] donne le d. camphre, et que

10. La d. *cis* pinocamphone de H. Schmidt et L. Schulz.

11. T. Kuwata (*loc. cit.*).

12. Pour H. Schmidt et L. Schulz, l'oxydation du l. *cis* pinocamphéol donne la d. *cis* pinocamphone et l'oxydation du d. *trans* pinocamphéol, la d. *trans* pinocamphone.

13. L'attribution de la constitution *cis* (exo) à l'isobornéol et de la constitution *trans* (endo) au bornéol, admise aujourd'hui, a été très discutée et a fait l'objet de nombreux travaux.

Elle résulte des travaux de : G. Vavon et Peignier, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, t. 39, p. 941; — Hückel, *Ann. der Chem.*, 1930, t. 477, p. 157 et 1935, t. 517, p. 229; — Y. Asahina et M. Ishidate, *Ber.*, 1935, t. 68, p. 555; — G. Komppa et S. Beckmann, *Ann. der Chem.*, 1936, t. 522, p. 137; — G. Vavon et J. Chilouet, *C. R.*, 1937, t. 204, p. 53.

Les auteurs suivants ont soutenu une opinion contraire : Bredt, *Wüllner-Festschrift*, 1905, p. 120; — Meerwein et Montfort, *Ann. der Chem.*, 1923, t. 435, p. 214; — P. Lipp, *Ann. der Chem.*, 1930, t. 480, p. 298, et *Ber.*, 1935, t. 68, p. 1029; — K. Alder et G. Stein, *Ann. der Chem.*, 1934, t. 514, p. 197 à 211.

Sur la stéréoisomérie du bornéol et de l'isobornéol, voir aussi :

celle du d. bornéol (isomère *trans*) donne la même cétone sans inversion du signe de la rotation[14].

6. — Identification du *cis*-pinocamphéol.

Après recristallisation dans l'alcool, les cristaux de notre l. pinocamphéol fondaient à 58-59°. Ce point de fusion, légèrement supérieur à celui des *cis* pinocamphéols actifs pourrait faire supposer qu'il s'est formé dans la préparation un mélange de pinocamphéols *cis* et *trans*.

Ainsi, on sait que la transformation du chlorure de bornyle en alcool par voie magnésienne conduit à un mélange de bornéol et d'isobornéol[15].

Cependant, nous verrons plus loin qu'en partant du dl. chloro.2.pinane, nous avons obtenu, par la même série de réactions, un dl. pinocamphéol dont le point de fusion 42° coïncide cette fois exactement avec celui du dl.*cis* pinocamphéol, l'isomère *trans* fondant à 36°.

De plus, l'oxydation de notre l. pinocamphéol, conduit à la d. pinocamphone et cette inversion de l'activité optique prouve la présence de *cis* pinocamphéol.

Aussi, nous considérons notre pinocamphéol comme étant l'isomère *cis*. Par analogie avec l'isobornéol, on pourrait l'appeler : isopinocamphéol.

Après avoir déterminé le poids moléculaire de son phtalate acide, nous avons complété son identification par son oxydation chromique en pinocamphone.

En admettant que la préparation du *cis*-pinocamphéol à partir du chloro.2.pinane ne modifie pas la

---

R. Cornubert, *Le Camphre et ses dérivés* (Masson édit.), 1933, p. 345.

14. Voir R. Cornubert, *loc. cit.*, p. 24.

15. Voir en particulier Vavon et Berton, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, (4), t. 33, p. 218.

configuration stérique du groupe H—C—Cl, on doit considérer le chloro.2.pinane comme le chlorure de *cis pinocamphyle.*

7. — Phtalate du pinocamphéol.

5 g. d'alcool sont chauffés avec la quantité théorique d'anhydride phtalique dans un petit ballon muni d'un réfrigérant à reflux, à 140°, pendant 5 heures; le produit de la réaction est ensuite neutralisé avec une solution de CO_3Na_2 à 10% puis versé dans une ampoule à décanter; après addition d'éther, il se forme trois couches : la couche supérieure contient de l'anhydride phtalique et le pinocamphéol qui n'a pas réagi; la couche inférieure aqueuse contient le phtalate de soude et la couche intermédiaire après acidification avec ClH, laisse précipiter l'éther phtalique acide du pinocamphéol.

Après cristallisation dans la ligroïne et lavage à l'éther de pétrole, il fond à 109-110°.

Poids moléculaire du phtalate acide par acidimétrie.

0,200 g. de phtalate acide sont neutralisés par 13,4 cm³ de HOK N/20 ce qui, pour un monoacide, correspond à un P. M. de 299,3; le P. M. calculé d'après la formule $C_6H_4(COOC_{10}H_{17})(COOH)$ est : 302.

8. — Oxydation du l. *cis*-pinocamphéol en d. pinocamphone.

Dans un ballon, on dissout 36 g. de pinocamphéol dans 72 g. d'acide acétique glacial. Au moyen d'une

ampoule à brome, on ajoute progressivement une solution de 30 g. d'acide chromique dans 60 g. d'acide acétique à 75%. Le ballon est refroidi dans de l'eau glacée et agité fréquemment. Lorsque tout l'acide chromique a été ajouté, on dilue avec de l'eau; la cétone décante, elle est séparée à l'aide d'une ampoule à robinet et on complète son extraction à l'éther après neutralisation de la solution acétique par CO_3Na_2. On peut également l'isoler par entraînement à la vapeur.

Nous avons obtenu 30 g. de cétone brute (rendement 83%) qui a été rectifiée sous 3 mm. de mercure.

La pinocamphone pure est une huile d'odeur camphrée dont les constantes sont les suivantes :

$Eb_3 = 59°$, $Eb_{760} = 211\text{-}212°$, $d_4^{15} = 0{,}966$, $n_D^{15} = 1{,}4768$.

$\alpha_j = +19°60$, $\alpha_v = +23°30$, $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}189$,
$[\alpha]_j = +20°28$, $[\alpha]_v = +24°11$.

RM : calc. pour $C_{10}H_{16}O = 44{,}41$; trouvée : 44,42.

Ces constantes concordent parfaitement avec celles de la d. pinocamphone données dans la littérature[16]; ainsi, H. Schmidt et L. Schulz donnent[17] :

$Ek_{760} = 212°$; $\alpha_D = +17°90$; $d_4^{15} = 0{,}966$; $n_D^{20} = 1{,}47456$

Si l'on admet que le *cis*.pinocamphéol initial, avait le groupement — CH_3 et le cycle, également en position *cis*, il est probable que cette structure s'est conservée après oxydation du groupe H—C—OH, et que la pinocamphone obtenue est l'isomère *cis*[18] (isomérie — CH_3, pont); voir les formules p. 61.

16. Voir Simonsen, *The Terpenes*, 1932, vol. II, p. 195; — H. Schmidt et L. Schulz, *loc. cit.*; — T. Kuwata, *loc. cit.*

17. D'après ces auteurs, ces constantes sont celles de la d. *cis* pinocamphone.

18. Le pinane obtenu par hydrogénation à froid, conduisant ainsi à la *cis* pinocamphone, il serait intéressant de voir si, à partir de

9. — Préparation du dl. *cis*-pinocamphéol et de la dl. pinocamphone.

Nous avons préparé le dl. pinocamphéol et la dl. pinocamphone en partant du dl. chloro.2.pinane obtenu par mélange du l. chloropinane provenant de la chloruration du d. pinane et du d. chloro.2.pinane provenant du l. pinane.

Le dl. pinocamphéol obtenu fondait à 41-42°, point de fusion de l'isomère *cis* (voir p. 61).

Son oxydation chromique a donné la pinocamphone inactive de constantes :

$Eb_3 = 59°\text{-}60°$, $Eb_{770} = 210\text{-}212°$, $d_4^{15} = 0{,}9634$, $n_D^{15} = 1{,}4742$, $n_D^{20} = 1{,}4727$.

Ces constantes concordent exactement avec celles données par Wallach[19].

$Eb_{760} = 211\text{-}213°$, $d_{15} = 0{,}963$, $n_D^{20} = 1{,}4727$.

Semicarbazone. Recristallisée dans l'alcool méthylique, elle fond à 207°; Wallach indique 208°.

Dosage de l'azote (Dumas).

0,2339 g. ont donné : N = 39,9 cm³ à la pression p = 757 mm. et à la température t = 20°; d'où N% = 19,82; Calc. pour $C_{11}H_{19}N_3O$: N % = 20,09.

10. — Spectre Raman de la pinocamphone.

Ce spectre, donné dans le tableau n° 14, est identique à celui donné par R. Dulou[20], pour la pinocam-

---

pinane pur, préparé à chaud, on obtient, par la même série de réactions, une pinocamphone stéréoisomère de la précédente.

Ce serait ainsi le moyen de vérifier l'hypothèse de S. S. Nametkine et de A. Lipp sur l'existence de deux pinanes stéréoisomères, l'isomère *cis* étant obtenu à froid, l'isomère *trans* à chaud (voir p. 16).

19. *Terpene und Campher*, II Ed., p. 244.

20. R. Dulou, *Thèse Sciences physiques*, Paris, 1934, p. 101; et *Bull. Inst. du Pin*, 1934, n° 59-60, p. 221.

phone extraite de l'essence d'Hysope; en particulier, la raie cétonique est à 1713 cm^{-1} (an. 3).

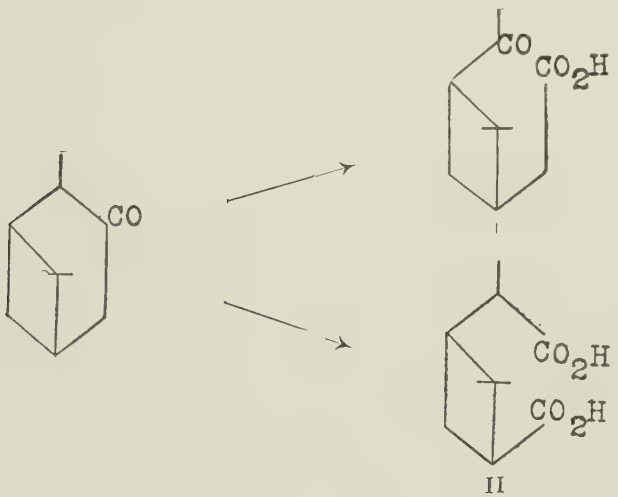
TABLEAU n° 14.

λ	N cm^{-1}	I
4399	211	f. 1
4417,5	310	f. 1
4426,1	350	f. 1
4434,6	396	f. 2
4439	416	f. 3
4445	447	f. 1
4460	522	f. 4
4464,1	543	f. 5
4468,1	563	f. 2
4471,5	578	f. 8
4476,3	603	f. 9
4480,6	628	n. 3
4487,1	657	n. 4
4494,8	697	n. 3
4519,1	815	an. 3
4523,4	835	an. 2
4527,1	854	an. 4
4530,6	874	an. 6
4542,4	928	f. 9
4546,9	952	f. 8
4548,1	957	f. 8
4555,7	995	f. 2
4562,6	1029	f. 6
4567,8	1053	f. 4
4573,6	1082	f. 5
4577,7	1101	f. 3
4589,2	1153	an. 6
4595,5	1183	an. 7
4603,9	1224	an. 4
4611,4	1257	f. 5
4626,9	1332	f. 8
4644,1	1411	an. 2
4650,5	1444	ban. 4
4658,1	1476	
4709,8	1713	an. 3

11. — **Oxydation de la dl. pinocamphone en acide dl. pinonique.**

Wallach[21] a montré que l'oxydation permanganique de la dl. pinocamphone donne de l'acide dl. pinonique (F. 104-105°) et de l'acide dl. pinocamphorique (F. 186-187°).

Gildemeister et Köhler[22] ont obtenu de la même manière, l'acide l. pinonique (F. 68-69°) (I) et l'acide l. pinocamphorique (F. 189-190°) (II) à partir de la l. pinocamphone.



II

Nous avons oxydé 4 g. de dl. pinocamphone au moyen de 300 cm³ de MnO_4K à 2% en agitant énergiquement. Lorsque l'oxydation est terminée, on

21. Wallach, *Ann. der Chem.*, 1898, t. 300, p. 287; 1906, t. 346, p. 235; et 1908, t. 360, p. 92.

22. Gildemeister et Köhler, *Ber. der Schimmel*, avril 1908, p. 71, et octobre 1909, p. 166.

filtre les boues de bioxyde de manganèse, on les lave à l'eau et l'on réunit les eaux de lavage au filtrat précédent. Cette solution contenant les sels de potassium des acides ci-dessus est concentrée dans le vide jusqu'à 50 cm^3; elle est lavée à l'éther pour enlever les produits neutres, puis acidifiée par de l'acide sulfurique au dixième. Les acides ainsi libérés sont extraits à l'éther; après évaporation de ce solvant, il reste une huile, qui cristallise partiellement.

Les cristaux essorés et recristallisés dans l'eau bouillante, fondent à 104°, point de fusion de l'acide dl. pinonique; leur mélange avec des cristaux d'acide dl. pinonique pur ne donne aucune dépression du point de fusion.

Nous n'avons pu caractériser l'acide pinocamphorique resté probablement dans la fraction huileuse du produit d'oxydation.

III. — DÉCHLORHYDRATATION DU CHLORO.2.PINANE

La *potasse alcoolique*, au reflux, est sans action sur le chloro.2.pinane.

Le *méthylate de sodium*, même après 20 heures d'ébullition au reflux, ne produit qu'un enlèvement de ClH très incomplet.

Par contre, nous avons pu réaliser la déchlorhydratation du chloro.2.pinane par le *phénate de potassium*, suivant la méthode de Reychler[23], d'après la réaction :

$$C_{10}H_{17}Cl + C_6H_5OK \longrightarrow C_{10}H_{16} + ClK + C_6H_5OH$$

23. Reychler, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1896, t. 15, p. 371.

Les quantités de phénol et de potasse utilisées correspondent à 190 g. de phénol et 75 g. de potasse pour 100 g. de chlorure, proportions indiquées[24] pour l'enlèvement de ClH au chlorure de bornyle, et qui correspondent à un excès de phénate de potassium et de phénol.

Le mode opératoire est le suivant : 47,5 g. de phénol et 18,8 g. de potasse sont chauffés dans un ballon de 250 cm³ pour éliminer l'eau correspondant à la formation du phénate, jusqu'à ce que le thermomètre indique 180°, point d'ébullition du phénol. Après refroidissement, on introduit 25 g. de l. chloro.2. pinane et l'on chauffe pendant 3 heures aux environs de 150°. On distille ensuite le mélange de carbure et de phénol jusqu'à ce qu'une prise d'essai du distillat se dissolve complètement dans la lessive de soude. Le mélange de carbure et de phénol est lavé plusieurs fois avec une solution de soude à 10 % pour éliminer le phénol entraîné, puis à l'eau. Le carbure est séparé à l'aide d'une ampoule à robinet, séché sur sulfate de soude sec et distillé à la pression ordinaire, dans un petit ballon surmonté d'une colonne Crismer.

Nous avons ainsi obtenu, entre 156 et 157°, sous 768 mm., 15 g. (rendement 80 %) d'un carbure présentant les constantes suivantes.

$$Eb_{768} = 156\text{-}157°, \quad d_4^{15} = 0{,}8645, \quad n_D^{15} = 1{,}4695$$

$$\alpha_j = +30°05, \quad \alpha_v = +35°20, \quad \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}168$$

$$[\alpha]_j = +37°78; \quad [\alpha]_v = +40°74.$$

RM : Calc. pour $C_{10}H_{16}$ (⁼ et cycle du pinane) = 43,93; trouvé : 43,84.

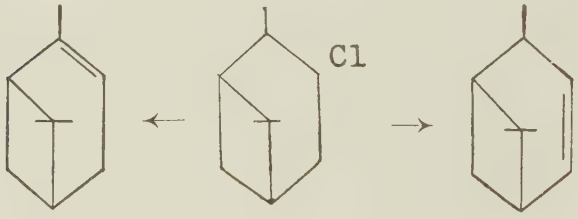
Les queues de distillation de ce carbure possédaient l'odeur du dipentène.

---

24. Ullmann, *Travaux pratiques de Chimie Organique*, p. 231.

On remarquera l'inversion de la rotation qui donne un carbure d'activité optique de même signe que le pinane initial.

Si la déchlorhydratation du chloro.2.pinane n'est pas accompagnée d'une isomérisation, elle peut donner l'α-pinène (I) ou le δ-pinène (II).



I II

Nous avons vérifié d'abord que le carbure obtenu possédait toujours le cycle tétraméthylénique en le transformant en pinane par hydrogénation au platine d'Adams.

Le carbure hydrogéné possédait les constantes suivantes :

$$Eb_{765} = 166\text{-}167^{\circ}, \quad d_4^{15} = 0{,}8618, \quad n_D^{15} = 1{,}4646$$
$$\alpha_j = +16^{\circ}15, \quad \alpha_v = +18^{\circ}35.$$

A l'exception des rotations légèrement plus faibles, ces constantes sont celles du pinane.

Ne disposant que de 5 g. environ de cet hydrure, nous n'avons pu le purifier suffisamment pour obtenir un bon spectre Raman, cependant nous avons pu repérer les raies suivantes qui sont bien celles du pinane :

613 f. 3, 648 f. 8, 776 f. 6, 820 f. 6, 864 f. 9, 1019 f. 1, 1086 f. 4, 1105 f. 5, 1163 f. 2, 1229 f. 1, 1346 f. 1, 1439-1476 b. 2.

Le carbure obtenu par déchlorhydratation du chloro.2.pinane est donc un pinène.

Ses constantes sont très voisines de celles de l'α pinène; sa dispersion rotatoire (1,168) est toutefois plus élevée.

Le δ pinène possède il est vrai, des constantes également très voisines de celles de l'α pinène ([25]).

Le spectre Raman du carbure a la même allure que celui de l'α pinène, sans être toutefois absolument identique; mais, étant donnée l'analogie de structure, le δ pinène doit avoir un spectre très voisin de celui de l'α pinène.

Pour permettre une comparaison plus précise, nous avons refait le spectre de l'α pinène, qui s'est montré identique à celui obtenu par P. Daure ([26]). Ce spectre et celui du carbure de déchlorhydratation du chloro. 2.pinane sont donnés dans le tableau n° 15.

Pour vérifier si l'enlèvement de ClH au chloro.2. pinane donne de l'α ou du δ pinène, nous avons oxydé par le permanganate de potassium à 3%, le carbure inactif provenant de la déchlorhydratation du dl. chloro.2.pinane ([27]).

Cette réaction doit conduire, dans le premier cas, à l'acide dl. pinonique F : 104° et dans le deuxième cas à l'acide dl pinocamphorique F : 186-187° ([28]).

L'oxydation a été effectuée sur 3 g. de carbure. Nous avons obtenu un acide huileux cristallisant très lentement.

---

25. Voir Blumann et Zeitschel, *Ber.*, 1921, t. 54, p. 887; Wienhaus et Schumm, *Ann. der Chem.*, 1924, t. 439, p. 20; et G. Komppa et A. Klami, *Ber.*, 1937, t. 70, p. 791.

26. P. Daure, *C. R.*, 1934, t. 198, p. 725.

27. Nous sommes partis du carbure inactif afin d'obtenir l'acide pinonique ou l'acide pinocamphorique, sous forme racémique, exempts de leurs isomères actifs et par conséquent plus facilement cristallisables. — Voir G. Dupont et G. Brus, *Ann. de Ch.* (9), 1923, t. 18, p. 186.

28. Blumann et Zeitschel, *loc. cit.*

TABLEAU n° 15

α-pinène			Carbure de déchlorhydratation du chloro.2.pinane		
λ	N cm^{-1}	I	λ	N cm^{-1}	I
4385	139	an. 7	4398,9	211	f. 4
4398	207	an. 6	4408,7	263	f. 7
4409,2	263	n. 9	4413,2	284	an. 2
4417,6	310	an. 8	4417,1	304	f. 2
4423	335	f. 2	4420,8	325	f. 1
4434,6	396	an. 8	4422,7	335	f. 2
4441,8	432	an. 5	4433,3	386	f. 8
4448,9	467	an. 2	4441,6	432	an. 2
4452,3	482	n. 2	4447,9	462	an. 3
4468,9	568	n. 8	4458,3	512	an. 3
4479,8	623	n. 7	4468,5	563	an. 6
4489,5	667	tn. 9	4473,9	593	f. 1
4512,5	781	n. 7	4477,3	608	f. 2
4523,2	835	an. 2	4483,2	638	an. 3
4528,4	859	tn. 7	4489,1	667	n. 8
4534,3	889	an. 1	4492,8	687	f. 1
4538,2	908	an. 2	4509,3	766	f. 2
4542,7	932	an. 1	4516,1	801	an. 1
4547,9	957	an. 4	4520,2	820	an. 2
4556,8	1000	f. 3	4525	845	an. 4
4561	1019	f. 3	4532,9	884	n. 7
4566,7	1048	an. 8	4538,4	908	an. 1
4570,9	1067	f. 8	4541,9	928	an. 2
4575,4	1086	an. 9	4547,9	957	an. 5
4584	1129	an. 8	4556,1	995	f. 6
4592,6	1172	an. 6	4561,7	1024	f. 6
4596.4	1186	an. 5	4574,8	1086	an. 5
4600,3	1205	f. 8	4576,3	1091	an. 1
4603,9	1224	an. 6	4583	1124	an. 2
4613,5	1271	an. 4	4591,1	1163	an. 3
4622,7	1313	an. 8	4594,8	1181	an. 3
4627,6	1332	an. 7	4599,7	1205	an. 3
4637,6	1384	»	4603,3	1219	an. 3
4648,6	1434	ban. 8	4612,3	1262	an. 1
4654,1	1457				
4657,7	1476	an. 2	4622,8	1313	an. 4
4698,7	1663	tn. 7	4627	1332	n. 2
			4635,4	1369	f. 2
			4648,5	1434	ban. 8
			4653,4	1453	
			4698,2	1659	n. 7

Les cristaux obtenus fondaient à 80°, après une cristallisation dans l'eau ; leur très faible quantité ne nous a pas permis de les purifier davantage par cristallisation fractionnée.

Il est probable, que nous avons obtenu un mélange d'acides pinonique et pinocamphorique, et que le carbure étudié est un mélange d'α et de δ pinènes, mais ce point nécessite une vérification plus précise [29].

---

29. A titre d'analogie, nous rappelons que la décomposition du méthylxanthate de pinocamphéol donne un mélange d'α et de δ pinènes. — Tschugaev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1907, t. 39. p. 1330 ; Gildemeister et Kohler, *Wallach Festschrift*, 1909, p. 414.

CHAPITRE IV

IDENTIFICATION DU CHLORO.7.PINANE

Synthèses du *cis*-myrtanol, du *cis*-myrtanal, et du nopinène.

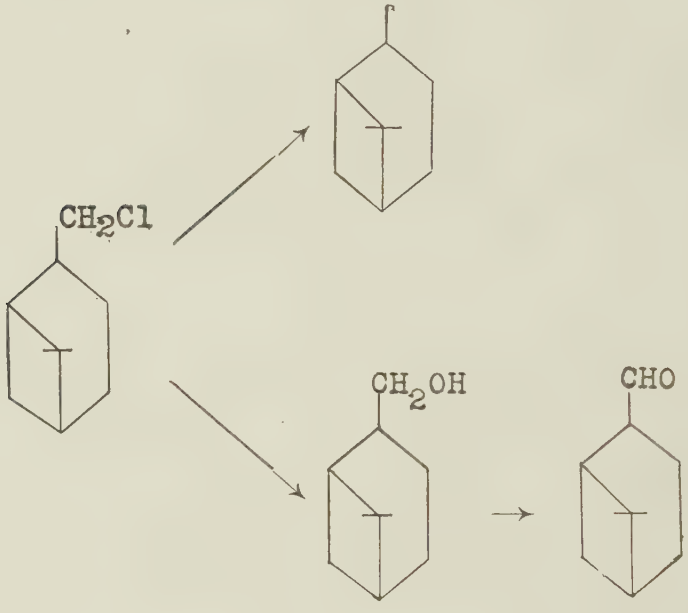
Nous avons démontré que le *chloropinane B* est le *chloro.7.pinane* par les mêmes réactions qui nous ont permis d'établir la constitution du chloro.2. pinane.

1° *La réduction* du chloropinane B en *pinane* montre qu'il possède le cycle tétraméthylénique de ce carbure.

$$C_{10}H_{17}Cl \longrightarrow C_{10}H_{18}$$

2° *Le remplacement de Cl par OH* nous a conduit au *cis-myrtanol*, que nous avons identifié par ses constantes et en particulier par son spectre Raman. Son oxydation nous a donné le *cis-myrtanal*.

Cette réaction montre que le chlore est substitué en position 7, dans le groupe — CH_3 du pinane.



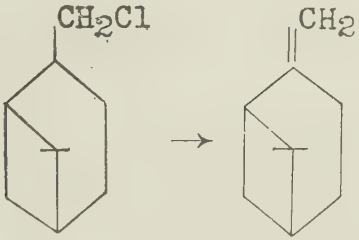
Comme dans le cas du chloro.2.pinane, la transformation a été réalisée par voie magnésienne :

$$C_{10}H_{17}Cl \longrightarrow C_{10}H_{17}MgCl \longrightarrow C_{10}H_{17}—OMgCl \longrightarrow C_{10}H_{17}OH,$$

les agents de saponification directe ou d'acétylation provoquant surtout la déchlorhydratation du chloro.7.pinane.

3° Enfin, l'enlèvement de ClH au chloro.7.pinane

par le phénate de potassium, nous a donné du nopinène.



Nous étudierons successivement chacune de ces réactions.

I. — RÉDUCTION DU CHLORO.7.PINANE

Comme celle du chloro.2.pinane, la réduction du chloro.7.pinane, a été effectuée par le couple *zinc-cuivre*, la réduction par le *sodium* et l'*alcool* (alcool éthylique et alcool amylique) et par l'*amalgame d'aluminium* ayant échoué.

15 g. de chloro.7.pinane, de rotation $\alpha_j = + 10^{o}0$, ont été dissous dans 10 fois leur poids d'alcool à 60° et chauffés pendant 5 heures au reflux, avec environ 7 g. de poudre de zinc cuivrée. Après refroidissement et filtration, on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther le produit de la réaction.

Par distillation fractionnée sous 3 mm. de mercure, nous avons obtenu 2 fractions, la première (10 g.) étant constituée par du pinane et la deuxième (4 g.) par du chloropinane inaltéré.

La réduction a donc été incomplète, mais le chloro-

pinane récupéré peut être réduit en pinane par un nouveau traitement au couple Zn-Cu.

Le pinane obtenu a pour constantes :

$Eb_3 = 35°$; $d_4^{15} = 0{,}8620$; $n_D^{15} = 1{,}4648$
$\alpha_j = +18°20$; $\alpha_v = +20°70$

Son spectre Raman, que nous donnons ci-dessous, est bien identique à celui du pinane.

360 f. 1; 426 f. 3; 472 f. 6; 543 f. 3; 613 f. 8; 648 an. 3; 756 f. 7; 819 an. 1; 840 f. 9; 864 n. 1; 884 f. 6; 957 f. 4; 1019 f. 8; 1024 f. 3; 1096 an. 1; 1178 an. 2; 1191 an. 1; 1233 f. 7; 1290 f. 8; 1313 f. 1; 1449-1485 b. 2.

II. — SYNTHÈSES DU *CIS*-MYRTANOL ET DU *CIS*-MYRTANAL

1. — Préparation du myrtanol à partir du magnésien du chloro.7.pinane.

Nous avons opéré comme dans le cas du chloro.2.pinane en mettant en réaction 21,6 g. (1/8 de mol.) de d. chloro.7.pinane, en solution dans 150 cm³ d'éther anhydre et 3,1 g. de Mg en rognures.

Les mêmes précautions doivent être prises pour que la réaction s'amorce; pour enlever toute trace d'humidité, la solution de chloro.7.pinane dans l'éther, doit être conservée pendant un certain temps sur du sodium en fils; toutefois, nous avons constaté qu'elle s'altère ainsi plus rapidement que celle du chloro.2.pinane et qu'elle ne doit pas rester plus d'une demi-heure au contact du sodium.

Une fois déclanchée, la réaction du chloro.7.pinane sur le magnésium est plus vive que celle du chloro.2. pinane.

La fixation de l'oxygène sur le magnésien, l'hydrolyse du complexe obtenu et l'extraction de l'alcool ont été effectuées comme nous l'avons indiqué dans le cas du chloro.2.pinane.

2. — **Purification de l'alcool.**

L'alcool brut (12 g.) provenant de la série de réactions ci-dessus, a été distillé sous 3 mm. de mercure.

Entre 81 et 82° nous avons obtenu un liquide incolore, visqueux, d'odeur camphrée et de constantes :

$Eb_3 = 81\text{-}82°$; $d_4^{20} = 0{,}9860$; $n_D^{20} = 1{,}4924$

$\alpha_j = +\ 12°50$; $\alpha_v = +\ 14°50$; $\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}16$

$[\alpha]_j = +\ 12°67$; $[\alpha]_v = +\ 14°70$

R.M. Cal. pour $C_{10}H_{18}O$ (et cycle du pinane) = 45,90

Trouvée 45,42

3. — **Identification du *cis*-myrtanol.**

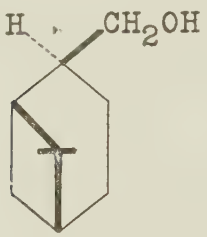
L'alcool obtenu a été identifié avec le *cis* myrtanol, ou isomyrtanol, obtenu pour la première fois par G. Dupont et Zacharewicz[1].

Ces auteurs ont montré que l'hydrogénation au platine d'Adams du myrténol et du myrténal obtenus par oxydation du pinène par SeO_2, donne l'*isomyrtanol* (I) auquel ils attribuent la constitution *cis*,

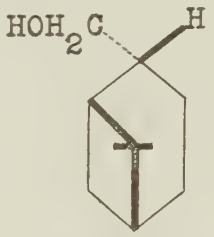
---

1. G. Dupont et Zacharewicz, *C. R.*, 1934, t. 199, p. 305 et *Bull. Inst. du Pin*, 1934, août-septembre, p. 166. — Voir aussi Zacharewicz, *Thèse Université de Paris*, 1935, p. 34 et *Bull. Inst. du Pin*, 1935, juillet-août, p. 143.

tandis que l'hydrogénation du myrténol par le sodium conduit à l'isomère *trans*, le myrtanol (II).



I



II

Les constantes de l'isomyrtanol sont les suivantes[2] :
d. isomyrtanol (hydrogénation du d. myrténal) :

$[\alpha]_D = 20°67$; $d_{22}^{19} = 0{,}9769$; $n_D^{21,5} = 1{,}4900$

d. isomyrtanol (hyd. du d. myrténol) :

$[\alpha]_D = +\ 18°01$; $d_0^0 = 0{,}9830$; $n_D^{22} = 1{,}4896$

l. isomyrtanol (hyd. du l. myrténol) :

$[\alpha]_D = -\ 24°48$; $d_{20}^{20} = 0{,}9803$; $n_D^{22} = 1{,}4925$

dl. isomyrtanol (hyd. dl. myrténal) :

$[\alpha]_D = 0$; $d_{20}^{20} = 0{,}9825$; $n_D^{19} = 1{,}4890$

L'indice et la densité de notre alcool coïncident avec les mêmes constantes de l'isomyrtanol; son pouvoir

---

2. G. Dupont et Zacharewicz donnent, pour le *myrtanol*, les constantes suivantes.

l. myrtanol $[\alpha]_D = -26°06$; $d_0^0 = 0{,}9858$; $d_{20}^{20} = 0{,}9784$; $n_D^{20} = 1{,}4898$.

dl. myrtanol $[\alpha]_D = 0$; $d_0^0 = 0{,}9859$; $d_{20}^{20} = 0{,}9792$; $n_D^{20} = 1{,}4894$.

rotatoire est plus faible, mais ceci indique seulement que nous n'avons pas un isomère optique pur, exempt de son œnantiomorphe.

Nous avons complété la caractérisation de notre alcool par son spectre Raman, par la préparation de son phtalate acide et par son oxydation en *cis* myrténal.

4. — **Spectre Raman.**

Ce spectre, qui est donné dans le tableau n° 16, est identique à celui de l'isomyrtanol donné par G. Dupont et Zacharewicz[3].

5. — **Phtalate acide.**

5,5 g. d'isomyrtanol sont chauffés à 140° avec 5 g. d'anhydride phtalique pendant 5 heures. Le phtalate acide est extrait comme nous l'avons indiqué pour le phtalate du pinocamphéol.

Après recristallisation dans la ligroïne, les cristaux fondent à 120°.

Poids moléculaire du phtalate acide par acidimétrie.

0,200 g. de phtalate acide sont neutralisés par 13,5 cm³ de $HOK\frac{N}{20}$, ce qui, pour un monoacide, correspond à un poids moléculaire de 301,7 ; le P. M. calculé d'après la formule : $C_6H_4\begin{<}{}^{COO\ C_{10}H_{17}}_{COOH}$ est : 302.

3. Le spectre Raman du myrtanol est totalement différent de celui de l'isomyrtanol.

TABLEAU n° 16

Spectre Raman du *cis* myrtanol.

λ	N cm^{-1}	I
4411,8	279	f. 1
{ 4439,2 { 4441,5	{ 411 { 432	b. 5
4454,8	497	f. 3
4471,5	578	f. 5
4480,1	623	an. 2
{ 4486,4 { 4490	{ 652 { 672	b. 5
4514	791	an. 3
4520	819	n. 6
4529,6	864	n. 8
4530,6	893	f. 1
4541,8	928	f. 6
4545,4	942	an. 4
4549,4	961	an. 3
4558,1	1005	f. 7
{ 4562,3 { 4566,6	{ 1024 { 1048	b. 7
4576,3	1091	an. 6
4590	1158	an. 4
4596,8	1186	f. 8
4607,2	1238	f. 8
4611,1	1257	f. 5
4621,7	1305	f. 9
{ 4651,1 { 4660,6	{ 1444 { 1490	b. 8

6. — **Oxydation du *cis*-myrtanol en *cis*-myrtanal.**

A une solution de 5 g. d'isomyrtanol dans 10 g. d'acide acétique glacial, on ajoute progressivement une solution de 4 g. d'acide chromique dans 8 g. d'acide acétique à 75%. Le ballon est agité et refroidi dans de l'eau glacée.

L'oxydation terminée, on dilue avec de l'eau et on extrait les produits à l'éther de pétrole. Après dis-

tillation de ce solvant, il reste une huile d'odeur agréable, donnant la réaction des aldéhydes avec le réactif de Schiff.

Par distillation sous 2,5 mm. nous avons obtenu 1 g. d'aldéhyde, de constantes :

$$Eb_{2,5} = 75\text{-}76^{\circ}; \qquad n_D^{20} = 1{,}4802$$

La semicarbazone, préparée en ajoutant à 1 g. d'aldéhyde, 1 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 1 g. d'acétate de sodium dissous dans 2 cm³ d'eau, cristallise au bout de deux jours. Recristallisés dans l'alcool méthylique, les cristaux fondent à 195-197°. La semicarbazone du dl.*cis* myrtanal préparée par Dupont et Zacharewicz fondait à 194°-195° [4].

Dosage de l'azote.

0,2330 g. ont donné N : 39 cm³, à la pression

p = 761 mm. et à la température t = 24°; d'où : N% = 19,26; Calc. pour $C_{11}H_{19}N_3O$: N % = 20,09

7. — **Remarques.**

I. Le chloro.7.pinane conduisant à l'isomyrtanol peut être considéré comme le *chlorure d'isomyrtanyle.*

Zacharewicz[5] a essayé de préparer ce chlorure d'isomyrtanyle par action de Cl_5P sur l'isomyrtanol,

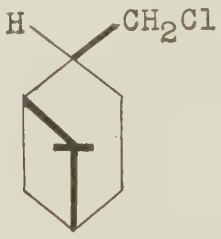
---

4. A cause du mauvais rendement de l'oxydation chromique, G. Dupont et Zacharewicz n'ont pu isoler les myrtanals *cis* et *trans* eux-mêmes, mais ils ont pu les distinguer par les points de fusion de leurs semicarbazones : celle du dl. *cis*-myrtanal fond à 194-195°, celle du dl. *trans*-myrtanal. à 169-170°.

5. Zacharewicz, *Thèse Université Paris,* 1935, p. 37, et *Bull. Inst. du Pin,* 1935, n° 7 8, p. 155.

en solution dans l'éther de pétrole, mais n'a pu l'obtenir à l'état pur; le produit distillait entre 87° et 97° sous 22 mm., en subissant une décomposition avancée avec dégagement de ClH et noircissement. Cette décomposition n'a rien de surprenant : nous avons déjà signalé (p. 33) que la distillation des chloropinanes ne pouvait se faire que sous un vide très élevé, de l'ordre de 3 mm. de mercure.

II. La *stéréoisomérie* des *myrtanals* et des *myrtanols* est due aux positions respectives de la chaîne latérale et du pont. Si l'on admet : d'une part, que le myrtanol et le myrtanal obtenus à partir du chloro.7.pinane ont la configuration *cis*; d'autre part, que leur préparation n'est pas accompagnée d'une modification des positions respectives de la chaîne latérale et du pont, le chloro.7.pinane doit aussi être un dérivé *cis*, ainsi que le pinane d'où il provient.



Comme nous l'avons déjà fait remarquer à propos de la synthèse de la pinocamphone à partir du chloro.2.pinane[6], pour vérifier l'hypothèse de S. S. Nametkine et de A. Lipp sur l'existence de deux pinanes stéréoisomères, l'isomère *cis* étant obtenu par hydrogénation à froid et l'isomère *trans* par hydrogénation à chaud[7], il serait intéressant de

6. Voir note infrapaginale 18, p. 68.
7. Voir p. 16.

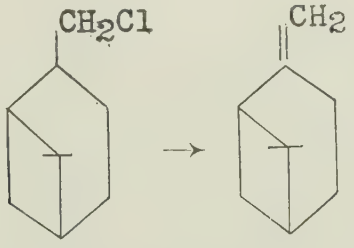
vérifier si à partir d'un pinane pur préparé suivant la méthode de Sabatier-Senderens par exemple, on obtient, par la série de réactions :
pinane → chloro.7.pinane → myrtanol → myrtanal, les mêmes *cis* myrtanol et *cis* myrtanal que ceux que nous avons obtenus à partir du pinane préparé par hydrogénation du pinène, à froid au Pt. d'Adams, ou leurs stéréoisomères : le *trans* myrtanol, et le *trans* myrtanal.

La grande différence entre les spectres Raman des myrtanols *cis* et *trans* et entre les points de fusion des semicarbazones des myrtanals *cis* et *trans* rendrait cette vérification particulièrement aisée.

III. — DÉCHLORHYDRATATION DU CHLORO.7.PINANE

1. — **Constantes et spectre Raman du carbure obtenu.**

Comme la formule du chloro.7.pinane permet de le prévoir, sa déchlorhydratation doit conduire au nopinène.



Malheureusement, nos essais n'ont pas porté sur une fraction de chloro.7.pinane pur, utilisé entièrement pour les réactions précédentes, mais sur une fraction de chloro.7.pinane contenant en outre un

peu de l. chloro.2.pinane et dont les constantes étaient les suivantes (voir tableau n° 9, p. 44) :

$$\alpha_j = + 8°05;\ \alpha_v = + 8°90;\ n_D^{15} = 1{,}4925;\ d_4^{15} = 1{,}0170$$

Le pourcentage x, de chloro.7.pinane contenu dans cette fraction, peut se calculer en appliquant la règle de Biot; le pouvoir rotatoire du d. chloro.7. pinane étant $\alpha_j = + 9°77$, celui du l. chloro.2. pinane : $\alpha_j = - 5°46$, et celui de leur mélange :

$$\alpha_j = + \frac{8°05}{1{,}017} = + 7°91, \text{ on a :}$$

$$7°91 \times 100 = 9°77\ x - 5°46\ (100 - x)$$

$$\text{d'où } x = 87.7\ \%$$

Nous devions donc nous attendre à obtenir, par enlèvement de ClH, un mélange contenant principalement du nopinène provenant du chloro.7.pinane et, en proportion beaucoup plus faible, de l'α et probablement du δ pinènes formés à partir du chloro.2.pinane.

C'est ce que l'expérience a vérifié.

Comme dans le cas du chloro.2.pinane, nous avons enlevé ClH par le phénate de potassium, la potasse alcoolique et le méthylate de sodium ne produisant qu'une déchlorhydratation incomplète.

25 g. de la fraction de d. chloro.7.pinane ci-dessus ont été traités comme il est indiqué p. 72 par le phénate de K préparé à partir de 47,5 g. de phénol et de 18,8 g. de potasse.

Le carbure brut obtenu (18 g., rendement 90%), a été rectifié à la pression ordinaire, dans un petit ballon surmonté d'une colonne Crismer.

TABLEAU n° 17.

λ	Carbure N cm^{-1}	I	Nopinène [8] N cm^{-1}
4380,7	118	f. 2	
4391,4	170	f. 8	
4398,9	211	f. 3	
4401	222	f. 5	
4403,8	237	f. 1	
4408,1	258	an. 2	
4433,9	391	f. 4	391
4441	426	f. 2	
4450	472	an. 2	480
4468,3	563	f. 8	
4484,7	648	n. 3	648
4488,4	667	n. 3	
4492,2	682	f. 1	
4510,9	776	n. 1	778
4525,4	845	f. 2	
4528,3	859	an. 6	850
4529,4	864	an. 5	
4530,9	874	an. 6	879
4537,1	903	an. 1	
4541	923	an. 1	
4544,6	942	an. 1	942
4547,9	957	f. 9	
4554,8	990	f. 7	
4559,4	1010	f. 8	
4567,3	1048	an. 1	1048
4574,9	1086	an. 3	1091
4584,8	1134	an. 5	1134
4588,2	1148	an. 2	
4592,6	1167	an. 1	
4594,9	1181	an. 1	
4599,7	1205	an. 2	
4603,5	1219	f. 9	1224
4611,7	1262	an. 4	1251
4620,2	1299	f. 4	
4622,2	1309	f. 5	
4627,9	1337	an. 2	
4649,1 4656,8	1434 1471	b. 6	1430 1490
4694,3	1641	an. 4	1641
4697,9	1659	f. 8	

8. G. Dupont, P. Daure et J. Allard, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, t. 49, p. 1403.

Après avoir éliminé 1 g. de têtes, distillant entre 157° et 162° (n_D^{15} = 1,4730), nous avons obtenu, entre 162° et 164° sous 765 mm. 15 g. (rendement 75%) d'un carbure possédant les constantes suivantes :

Eb_{765} = 162°-164°; d_4^{15} = 0,8753; n_D^{15} = 1,4758

α_j = — 12°25; α_v = — 13°40; $\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$ = 1,09

R.M. : Calc. pour $C_{10}H_{16}$ (|= et cycle du pinane) = 43,93

Trouvée 43,89

Le spectre Raman de ce carbure est donné dans le tableau n° 17. Voir page ci-dessus.

Comme on le voit, ce spectre contient toutes les raies du *nopinène*, en particulier la raie de fréquence 1641cm-1 caractéristique de la double liaison semi-cyclique de ce terpène.

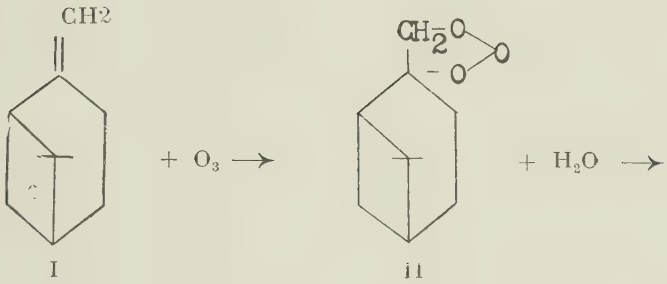
A côté, se retrouvent les raies du pinène, provenant de la déchlorhydratation du chloro.2.pinane, en particulier la raie 1659 cm-1 due à la double liaison nucléaire.

Le carbure obtenu est donc un mélange de nopinène et de pinènes (α et probablement δ), le nopinène étant le constituant principal.

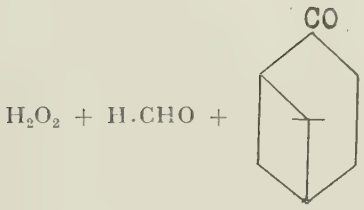
Nous avons d'abord hydrogéné ce mélange en pinane, puis nous avons caractérisé chimiquement le nopinène (I) en le transformant en nopinone (III) par ozonisation et coupure de l'ozonide (II) suivant la méthode de G. Brus[9].

---

9. G. Brus, *Thèse Sciences physique*, Toulouse, 1929, p. 77; *Bull. Inst. du Pin*, 1930, n° 3, p. 63.



I II



III

L'identification du nopinène dans un mélange peut se faire également en l'oxydant par MnO_4K, en acide nopinique, caractérisé par la faible solubilité de son sel de sodium[10]; mais appliqué à de petites quantités de carbure, ce procédé est délicat, le rendement en acide nopinique étant faible et ainsi que G. Brus l'a indiqué, la formation de nopinone par ozonisation permet, dans ce cas, une identification plus aisée.

2. — **Hydrogénation en pinane.**

6 g. du carbure précédent sont hydrogénés, au platine d'Adams; le volume d'hydrogène fixé, ramené à la température de 0° et à la pression de 760 mm. est de 0,975 l., le volume théorique étant de 0,984 l.

---

10. G. Brus, *Thèse* 1929, p. 56, et *Bull. Inst. du Pin*, 1930, n° 1, p. 12. — G. Dupont, *Bull. Inst. du Pin*, 1929, n° 65, p. 269.

Les constantes physiques de l'hydrure obtenu sont les suivantes :

Eb_{760} = 165°-166°; d_4^{15} = 0,8625; n_D^{15} = 1,4647
α_j = + 4°50; α_v = + 5°20
R.M. : Calc. pour $C_{10}H_{18}$ (et cycle du pinane) = 44,40
Trouvée..... 44,23

Les constantes sont celles d'un mélange de d. et de l. pinane.

Le spectre Raman de l'hydrure ci-dessous, est bien identique à celui du pinane, ce qui confirme son identification.

406 f. 2; 613 f. 7; 648 n. 2; 776 an. 3; 815 an. 2; 835 f. 8; 869 n. 5; 884 f. 7; 923 f. 3; 937 f. 1; 957 f. 7; 986 f. 1; 1019 an. 1; 1086 an. 3; 1153 an. 2; 1186 an. 2; 1210 f. 1; 1234 f. 6; 1295 an. 1; 1351 f. 4; 1434-1470 b. 2.

3. — **Ozonisation. Préparation de la nopinone.**

Dans une solution de 5 g. de carbure dans 30 cm^3 de chloroforme pur refroidi à 0°, on fait barboter de l'oxygène ozonisé contenant 0,088 g. de O_3 par litre. Les gaz dont le débit est de 5 l. à l'heure, passent ensuite dans un absorbeur contenant de l'iodure de potassium.

La quantité théorique d'ozone (1,77 g.) est fixée après passage de 20 l. de gaz; l'absorbeur à IK se colore alors par suite de la mise en liberté d'iode. On prolonge l'ozonisation pendant environ demi-heure, puis on évapore le chloroforme dans le vide, ou dans un courant de CO_2.

L'ozonide se présente sous la forme d'une huile incolore, très visqueuse.

La coupure est effectuée par ébullition avec 20 fois son poids d'une solution de HOK à 5%. On entraîne ensuite à la vapeur.

L'odeur de formol se manifeste très nettement pendant l'entraînement; il a été caractérisé par la réaction de Grosse-Bohle : 10 cm^3 du distillat, additionnés de 1 à 2 cm^3 de ClH et de 1 cm^3 d'une solution de fuchsine décolorée par SO_2 donnent une coloration violacée en présence de formol.

Les liquides entraînés sont épuisés plusieurs fois à l'éther.

Après distillation de ce solvant, nous avons obtenu environ 3 g. d'un produit huileux, possédant l'odeur camphrée de la nopinone, d'indice $n_D^{15} = 1{,}480$. Toutefois, ce produit n'a cristallisé que dans un mélange de glace et de sel et non à 0° comme la nopinone. Ceci n'est pas surprenant car, de même que la camphénylone[11], cette cétone doit posséder une constante cryoscopique élevée et les traces d'aldéhydes provenant de l'ozonisation de l'α et du δ pinènes contenus dans le carbure ozonisé sont certainement suffisantes pour abaisser considérablement son point de fusion; nous avons caractérisé la nopinone par sa semicarbazone et par son trichlorhydrate.

La *semicarbazone*, préparée avec les proportions habituelles de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de sodium, cristallise rapidement au bout de 2 heures. Purifiée par trois cristallisations fractionnées dans l'alcool méthylique, elle fond à 187°. La semicarbazone de la nopinone pure fond à 188°; le mélange des deux ne donne pas d'abaissement du point de fusion.

---

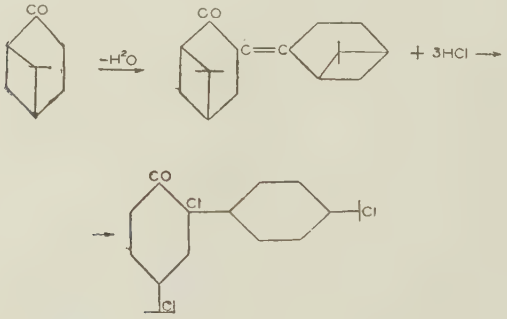
11. La constante cryoscopique de la camphénylone est de 600 environ. R. Dulou, *Thèse Sciences physiques*, Paris, 1931, p. 84; *Bull. Inst. du Pin*, 1934, nos 59-60, p. 213.

Le trichlorhydrate $C_{18}H_{29}OCl_3$ est préparé, d'après Wallach et Blumann[12] en saturant une solution alcoolique de nopinonè par ClH gazeux. Au bout de deux à trois heures, il se forme des cristaux, qu'on lave à l'éther dans lequel ils sont très peu solubles. Toutefois, le chlorhydrate que nous avons ainsi obtenu fondait avant 148°, point de décomposition indiqué pour le trichlorhydrate de nopinone.

Ozonisation quantitative. Dosage du nopinène.

G. Brus et Peyresblanques[13] ont appliqué au nopinène la méthode de dosage du groupement $CH_2 =$ par ozonolyse, de Grignard, Dœuvre et Escourrou[14], légèrement modifiée. Ils ont montré la possibilité de doser ainsi 95% du groupement méthylé-

12. Wallach et Blumann, *Ann. der Chem.*, 1907, t. 356, p. 231. Ces auteurs représentent la réaction de la manière suivante :



13. G. Brus et Peyresblanques, *C. R.*, 1928, t. 187, p. 984.

14. Mise au point par Grignard, Dœuvre et Escourrou (*C. R.*, 1923, t. 177, p. 669) sur la méthylhéptènone naturelle, la méthode d'ozonisation quantitative a été appliquée à plusieurs autres exemples, principalement par Dœuvre et a subi diverses modifications. Dans sa dernière publication sur ce sujet, Dœuvre (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, t. 3, p. 612) dose le formol par colorimétrie.

nique du nopinène, ce qui constitue un des cas les plus favorables d'application de cette méthode.

Nous avons utilisé leur technique pour doser le nopinène dans les carbures provenant de la déchlorhydratation du mélange de chloro.7.pinane. Elle consiste à ozoniser un poids connu de carbure, dans l'acide acétique, et à couper l'ozonide par ébullition, en solution hydroacétique. La solution contient les produits de coupure suivants : eau oxygénée, aldéhyde et acide formique provenant de son oxydation, nopinone.

On ajoute de l'eau oxygénée pour transformer tout le formol en acide formique, on détruit par SO_2 l'excès d'eau oxygénée puis on dose l'acide formique par oxydation en CO_2, par une courte ébullition avec OHg rouge. Le CO_2 dégagé est reçu dans des absorbeurs contenant chacun un volume connu de baryte titrée. En admettant qu'il provient uniquement du formol et de l'acide formique obtenus par coupure de l'ozonide et par conséquent du groupement CH_2 =, on peut déduire, de son poids, le % de nopinène dans le carbure ozonisé.

Sans donner les détails du dosage, indiquons simplement que l'ozonisation et la coupure de l'ozonide de 3,46 g. de carbure ont donné 0,850 g. de CO_2, ce qui correspond à une teneur en nopinène de 76%. Ce chiffre est un peu inférieur à celui que la proportion (87,7 %) de chloro.7.pinane dans le mélange de chloro.7.pinane et de chloro.2.pinane initial pouvait faire prévoir.

4. — **Remarque sur la préparation du nopinène à partir du chloro.7.pinane.**

L'obtention de l. nopinène à partir de d. chloro.7.

pinane constitue une synthèse de ce carbure à partir du pinène, par la série de réactions :

d.pinène ⟶ d.pinane ⟶ d.chloro.7.pinane ⟶ l.nopinène.

Cette synthèse, qui est accompagnée d'une inversion de l'activité optique, donne la possibilité de préparer, par des réactions régulières, le l. nopinène à partir du d. pinène et le d. nopinène à partir du l. pinène[15].

G. Dupont et Zacharewicz[16] ont donné la première synthèse du nopinène à partir du pinène[17], en l'identifiant dans les sous-produits de la réaction de l'oxyde de sélénium sur le pinène. Ils ont montré que l'oxydation du pinène par SeO_2, donne comme produits principaux, du myrténol et du myrténal, que l'on sépare par entraînement à la vapeur, et que la pyrolyse du résidu de cet entraînement conduit à un mélange d'un pinadiène et de nopinène. Dans ce cas, l'activité optique du nopinène est du même signe que celle du pinène initial.

La synthèse totale du pinène ayant été faite, ces synthèses du nopinène à partir du pinène sont donc des synthèses totales.

---

15. On sait que si le nopinène *gauche* se rencontre dans de nombreuses essences de térébenthine, le nopinène *droit*, extrêmement rare, n'a été isolé que dans les huiles essentielles de quelques ombellifères. Voir à ce sujet : G. Brus, *Bull. de l'Inst. du Pin*, 1929, n° 69, p. 275 : et Nelsar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, t. 55, p. 3400.

16. G. Dupont et Zacharewicz, *C. R.*, 1935, t. 200, p. 759; Zacharewicz, *Thèse*, Paris, 1935, p. 58; et *Bull. Inst. du Pin*, 1935, n° 3, p. 50.

17. La transformation inverse du nopinène en pinène a été au contraire réalisée plusieurs fois :

soit par action de ClH : O. Aschan, *Ofversigt Finska Vetens. Soc.*, 1914, t. 57, p. 35; G. Brus, *Bull. Inst. du Pin*, 1930, n° 6, p. 132;

soit par celle des acides organiques : M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1924, t. 35, p. 1463; Austerwell, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1926 t. 39, p. 690;

soit catalytiquement par Pd : Richter et Wolff, *Ber.*, 1926, t. 59, p. 1733.

CHAPITRE V

CHLORURATION DU PINANE A CHAUD ET EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS

I. — CHLORURATION DU PINANE A CHAUD

Nous avons étudié l'action du chlore sur le pinane à la lumière du jour, aux températures de 50°, 75°, 100° et de 166°, température d'ébullition du carbure.

L'absorption du chlore étant très lente à 50°, nous donnerons seulement les résultats des essais effectués à des températures plus élevées.

1. — Chloruration à 75°.

La chloruration est effectuée comme précédemment, le ballon contenant ½ molécule (69 g.) de d. pinane est placé dans de l'eau maintenue à 75°. Le chloropinane brut obtenu, a comme rotations : $\alpha_j = +9°50$, $\alpha_v = +10°05$.

La distillation fractionnée sous 3 mm. de mercure

a donné 8 fractions dont les constantes sont contenues dans le tableau n° 18.

TABLEAU n° 18

Fractions	% distillé	Eb_3	Rotations		n_D^{15}	Cl %
			α_j	α_v		
1	42	34°	+ 21°20	+ 24°80	1,4647	
2	45,5	56-57	— 4,00	— 4,75	1,4767	20,30
3	48,5	57-70	+ 0,50	+ 0,60	1,4868	
4	50	70	+ 1,00	+ 1,50	1,4874	
5	51	70	+ 2,50	+ 2,95	1,4881	
6	52,5	70	+ 4,05	+ 4,85	1,4893	
7	72,5	70	+ 8,15	+ 9,65	1,4942	20,15
8	80	70-95	— 12,55	— 14,50	1,5081	
Résidu	100					

La variation des rotations α_j des diverses fractions est représentée par la courbe 2 de la figure 8. La courbe 1 est celle des rotations α_j des fractions provenant de la chloruration du d. pinane à la température ordinaire et à une lumière intense, déjà donnée fig. 3. La juxtaposition de ces courbes permet une comparaison plus aisée des résultats obtenus par chloruration à chaud et de ceux précédemment obtenus par chloruration à froid, à la lumière.

Les résultats peuvent se résumer ainsi :

a) La première fraction, représentant 42 % du chloropinane brut est du *pinane* inaltéré;

b) La fraction 2, la plus lévogyre, correspond au *l. chloro.2.pinane*. Le dosage du chlore a donné :

Cl % = 20,30, calc. pour $C_{10}H_{17}Cl$: Cl % = 20,57

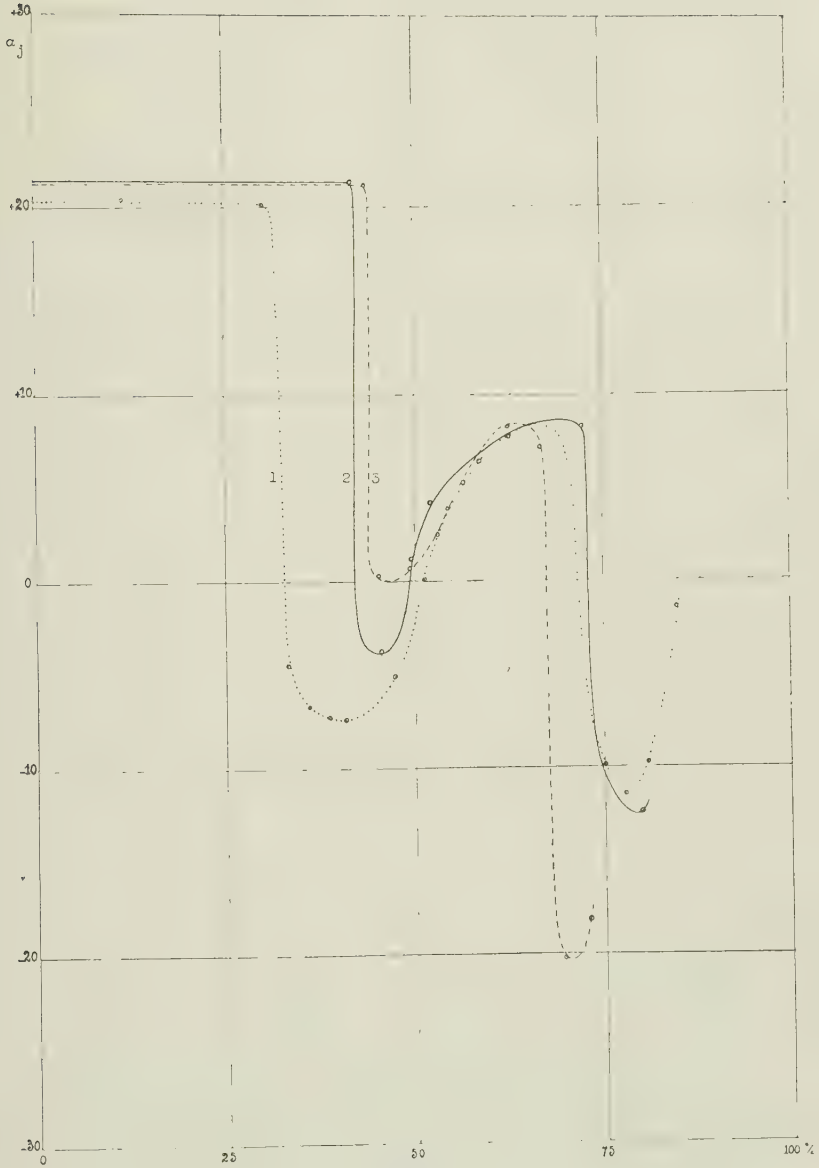


FIGURE 8.

1. Chloruration à la température ordinaire, à la lumière.
2. Chloruration à 75°.
3. Chloruration à 100°.

Bien que ses constantes soient légèrement différentes, son spectre Raman, donné ci-dessous, permet de l'identifier avec le chloro.2.pinane.

238 f. 1, 278 f. 3, 340 an. 2, 380 f. 6, 462 f. 8, 613 f. 1; 645 an. 4; 717 an. 6; 747 f. 1, 815 f. 3, 861 r. 1, 947 an. 8, 952 an. 5, 1043 an. 7, 1091 f. 7, 1173 f. 4; 1191 f. 8; 1261 f. 9; 1295 f. 6; 1434-1476 b. 2.

c) La fraction 7, qui contient 20,15% de chlore, a des constantes voisines de celles du d. chloro.7. pinane :

$Eb_3 = 66\text{-}67°$; $n_D^{15} = 1{,}4942$; $\alpha_j = +8°05$; $\alpha_v = +9°55$

Son spectre Raman permet de l'identifier avec ce dérivé :

253 f. 1; 289 f. 8; 360 f. 3; 538 f. 5; 613 an. 1; 662 n. 2; 717 an. 1; 778 f. 5; 820 f. 8; 861 n. 7; 880 f. 9; 952 f. 7; 981 f. 7; 1015 f. 8; 1049 n. 1; 1086 an. 1; 1139 an. 2; 1190 f. 8; 1271 f. 2; 1440-1471 b. 4.

Les deux chloropinanes ont été séparés imparfaitement par la distillation précédente. D'après la courbe 2, nous évaluons à 9% environ du produit brut, la proportion de chloro.2.pinane et à 20% environ celle du chloro.7.pinane.

d) Les dérivés polychlorés se sont formés dans la proportion de 27% environ.

Si l'on compare ces résultats à ceux de la chloruration à froid, à la lumière, on constate que la proportion de pinane inaltéré est plus grande, tandis que celle de chloro.2.pinane est beaucoup plus faible : 9% au lieu de 20%; les proportions de chloro.7.pinane et de dérivés polychlorés sont au contraire sensiblement les mêmes. Les différences s'accentuent lors-

qu'on élève la température comme le montre l'essai suivant, effectué à 100°.

2. — Chloruration à 100°.

Le ballon contenant le pinane est placé sur un bain-marie bouillant.

Les rotations du chloropinane brut sont :

$$\alpha_j = + 9°10 ; \ \alpha_v = + 10°60.$$

Sa distillation fractionnée sous 3 mm. a donné les résultats contenus dans le tableau n° 19.

TABLEAU n° 19

Fractions	% distillé	Eb_3	Rotations		n^{15}_D	Cl %
			α_j	α_v		
1	44	34-35°	+ 21°15	+ 22°75	1,4675	
2	45	48	+ 0,10	+ 0,10	1,4855	
3	53,2	48-60	+ 2,50	+ 3,05	1,4865	
4	57	60-66	+ 5,10	+ 5,75	1,4878	
5	62,5	66	+ 8,20	+ 9,50	1,4882	20,22
6	67	66	+ 7,05	+ 8,60	1,4889	
7	70	66-96	— 20,10	— 23,40	1,4952	34,40
8	73	96-97	— 18,20	— 20,50	1,5012	
Résidu	100					

Le tableau précédent et la courbe 3 de la figure 8 montrent que la proportion de pinane inaltéré s'est élevée à 44% ; que celle de l'ensemble des deux dérivés monochlorés n'est plus que de 23% (la proportion de chloro.7.pinane pouvant, d'après la courbe, être évaluée à 15% environ) ; tandis que celle des dérivés polychlorés atteint 33%.

La séparation des deux chloropinanes a été, cette fois, insuffisante pour donner des fractions lévogyres.

La fraction 5 qui contient 20, 22% de chlore, a des constantes voisines de celles du chloro.7.pinane :

$Eb_3 = 66°$; $\alpha_j = +8°20$; $\alpha_v = +9°50$; $n_D^{15} = 1,4889$.

Le spectre Raman des fractions 5 et 6 réunies présente bien les principales raies du chloro.7.pinane.

284 f. 4; 538 f. 1; 618 f. 6; 662 an. 5; 717 an. 6; 781 an. 1; 820 f. 8; 864 n. 5; 957 f. 1; 963 f. 2; 972 f. 5; 986 f. 7; 1015 an. 5; 1044 an. 8; 1086 f. 3; 1148 f. 9; 1186 f. 7; 1271 f. 1; 1356 f. 2; 1439-1476 b. 2.

3. — Chloruration du pinane à l'ébullition.

Pour cet essai, le ballon contenant le pinane est muni d'un réfrigérant à reflux et l'agitateur est supprimé, l'ébullition du carbure maintenant une agitation suffisante.

L'absorption du chlore se fait rapidement, mais le produit noircit et il se forme quelques goudrons.

Le tableau ci-dessous donne les résultats d'une distillation fractionnée du produit brut, sous 3 mm.

TABLEAU n° 20

Fractions	% distillé	Eb_3	Rotations		Cl %
			α_j	α_v	
1		35°	+ 20°50	+ 22°20	
2	42	35-52	+ 12,20	+ 13,75	
3		52	— 3,00	— 3,50	
4	46	53	— 1,00	— 1,50	
5		53	+ 4,10	+ 4,50	20,41
6	61	53-54	+ 8,40	+ 10,20	
7		54-95	— 1,50	— 2,05	
8		95-97	— 2,25	— 2,75	
9		97-102	— 4,00	— 4,85	
Résidu	100				

A côté de 42% environ de pinane, nous avons obtenu 19% environ de dérivés monochlorés et 39% de dérivés polychlorés.

Le noircissement et la formation de goudrons observés pendant la chloruration nous faisant craindre une décomposition des chloropinanes, nous n'avons pas poursuivi l'étude des fractions ci-dessus.

En résumé, les essais ci-dessus montrent que la chloruration du pinane à chaud donne qualitativement les mêmes dérivés, chloro.2 et chloro.7.pinane, que la chloruration à froid, â une lumière intense.

La formation de ces dérivés monochlorés du pinane n'est pas favorisée par une élévation de température; en particulier, la substitution du chlore dans le noyau, qui conduit au chloro.2.pinane se fait à chaud beaucoup plus difficilement qu'à froid et à une lumière intense.

Nous allons maintenant étudier l'influence des catalyseurs sur la substitution du chlore dans le pinane.

II. — CHLORURATION DU PINANE EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS

Nous avons utilisé comme catalyseurs de chloruration : l'iode, le pentachlorure de phosphore, le protochlorure de soufre, le chlorure ferrique. Ils permettent tous une substitution assez rapide du chlore, à la température ordinaire.

Avec le *pentachlorure de phosphore* (½ g. pour ½ molécule de pinane) il se forme les mêmes produits

que par action du chlore à la lumière ou à chaud, sans catalyseur. La distillation fractionnée du chloropimane brut ($\alpha_j = + 8°02$) donne 30% de pinane inaltéré, 38% d'un mélange, sensiblement à parties égales, de deux monochlorures et 32% de dérivés di et polychlorés.

Les fractions successives présentent des caractéristiques analogues, en particulier les mêmes inversions optiques, que celles provenant de la distillation du chloropinane obtenu à chaud.

L'*iode*, le *chlorure de soufre*, le *chlorure ferrique* donnent, au contraire, des résultats différents de ceux obtenus sans catalyseurs : en premier lieu, une proportion plus grande de pinane inattaqué; ainsi, à la température ordinaire, en présence d'iode, on obtient, à côté de 48% de pinane, environ 27% de monochlorures et 25% de polychlorures et, en présence de chlorure de soufre : 55% de pinane, 8% seulement de monochlorures et 37% de dérivés polychlorés.

Nous n'avons étudié la constitution des monochlorures que dans le cas de l'iode et donnons ci-après les résultats des essais effectués en présence de ce catalyseur : 1° à la température ordinaire et à la lumière du jour; 2° à la température ordinaire et à l'obscurité; 3° à chaud.

1. — **Chloruration du pinane en présence d'iode à la température ordinaire et au jour.**

Sur ½ molécule (69 g.) de d. pinane, additionnée de ½ g. d'iode, nous avons fait réagir 35,5 g. de chlore, comme dans les essais précédents, à la tem-

pérature du laboratoire (environ 20°) et à la lumière du jour.

La substitution est très régulière. Le chloropinane brut, légèrement coloré en rose, est lavé avec une solution d'hyposulfite de sodium à 20%, puis à l'eau et séché sur SO_4Na_2 sec. Il a alors comme rotations : $\alpha_j = +\ 14°10$; $\alpha_v = +\ 16°15$.

Son fractionnement a été effectué sous 2,5 mm. de mercure; seuls le pinane et les monochlorures ont été distillés, la distillation a été arrêtée avant le passage des dérivés polychlorés.

Les poids et les constantes des fractions obtenues sont donnés dans le tableau n° 21 et les variations des rotations α_j, des densités et des indices, représentées par les courbes de la fig. 9.

TABLEAU n° 21

Fractions	Poids en g.	% distillé	Eb_{3mm}	Rotations α_j	Rotations α_v	n^{15}_D	d^{15}_4	Cl %	Observations
1	95,7	47,86	35°	+20°,40	+23°,70	1,4647	0,8609	0	
2	4,6	50,16	50-52	+ 7,02	+ 8,11	1,4849	1,005		cris
3	5,9	53,11	52	+ 7,48	+ 8,56	1,4851	1,006		tal-
4	6,5	56,38	52-53	+ 7,55	+ 7,65	1,4852	1,008	20,23	lisent
5	7,2	59,98	53-55	+ 7,70	+ 7,80	1,4863	1,008		
6	6,5	63,25	55-56	+ 7,85	+ 8,35	1,4871	1,012		
7	7,2	66,85	56-57	+ 7,95	+ 9,30	1,4878	1,016	20,49	
8	6,5	70,15	57-60	+ 10,50	+ 12,05	1,4890	1,018		
9	7,2	73,75	60-61	+ 11,00	+ 12,80	1,4911	1,021	22,30	
10	8,5	78,00	61-68	+ 11,40	+ 13,25	1,4938	1,024		
Résidu	42								

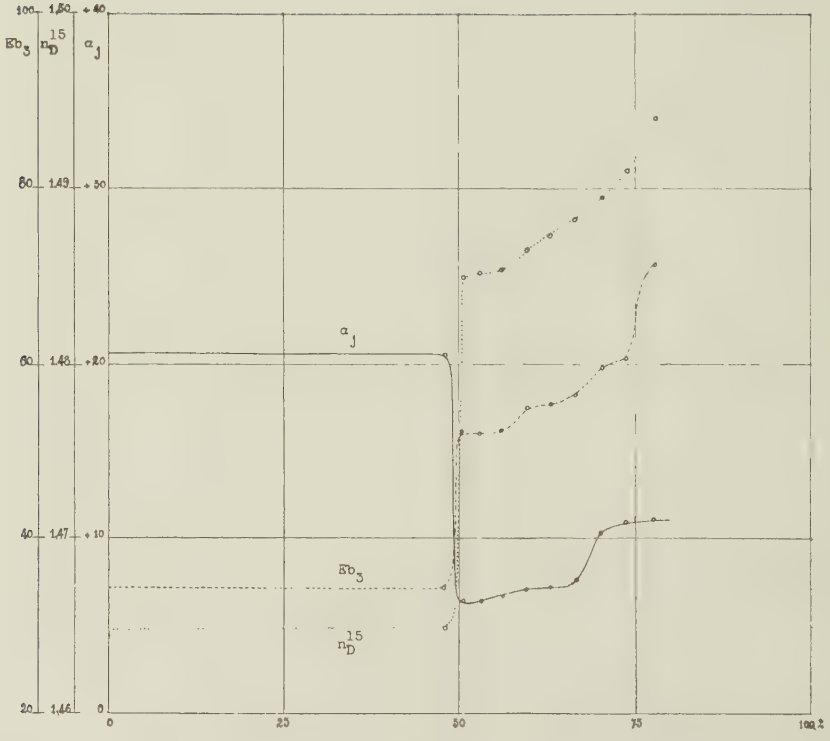

Eb3
nD15
aJ
100
80
60
40
20
1,50
1,49
1,48
1,47
1,46
+40
+30
+20
+10
0
aJ
Eb3
nD15
0
25
50
75
100 %

FIGURE 9.

Les résultats peuvent se résumer de la manière suivante :

a) La proportion de pinane inaltéré est de 48% du chloropinane brut.

b) Les rotations de toutes les fractions sont du même signe que celle du pinane initial : leur courbe présente simplement un minimum : $\alpha_j = + 7°,02$.

c) Les fractions 2 à 7, dont l'ensemble constitue environ 20% du produit brut, correspondent à des monochlorures $C_{10}H_{17}Cl$. Le dosage du chlore effectué sur les fractions 4 et 7 a donné :

Fr. 4 : Cl% = 20,23; Fr. 7 : Cl% = 20,49;
Calc. pour $C_{10}H_{17}Cl$: Cl% = 20,57

d) Les fractions 2, 3 et 4, représentant 8,52% du chloropinane brut, cristallisent par refroidissement à la température ordinaire. Les autres fractions au contraire ne cristallisent pas même à — 20°.

e) Les fractions 8, 9 et 10 (11,15 %) contiennent déjà un peu de dichlorure; ainsi pour la fraction 9, le dosage du chlore a donné : Cl% = 22,30.

Les produits polychlorés non distillés, forment 22% environ du produit brut.

Bien que leurs rotations soient assez voisines, les fractions 2 à 7 ne sont pas constituées par un produit homogène; la courbe de leurs températures d'ébullition présente nettement deux paliers, l'un à 50-52°, l'autre à 56-57°.

Les constituants de ces fractions ayant été mal séparés au cours de la première distillation, nous avons soumis le mélange des fractions 2, 3 et 4, partiellement cristallisées, à un deuxième fractionnement, très lent. Mais cette nouvelle rectification ne nous a pas permis de séparer nettement le chlorure solide du

chlorure liquide qui l'accompagne, chacune des fractions obtenues se prenant en une masse pâteuse par refroidissement. Les cristaux, d'aspect plumeux, ont été essorés à la trompe, dans un filtre en verre d'Iéna, entouré d'un mélange de glace et de sel.

Nous avons obtenu ainsi 1,6 g. de cristaux mous, d'odeur camphrée, qui, après purification par plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole, fondent à 125°. Le dosage du chlore a donné : Cl% = 20,31.

Nous verrons plus loin que ce monochlorure cristallisé est du *chlorure de bornyle*.

Le poids des cristaux n'est que de 1,85% de celui du produit chloré brut, mais la proportion de chlorure de bornyle est certainement supérieure; étant donnée sa constante cryoscopique très élevée[1], une quantité assez faible de chlorure liquide suffit pour l'empêcher de cristalliser.

Les fractions 6 et 7, semblables, ont été également réunies et leur mélange redistillé.

Nous avons obtenu ainsi un chlorure de constantes :

$$Eb_3 = 56\text{-}57°; \quad d_4^{15} = 1{,}010; \quad n_D^{15} = 1{,}4870;$$
$$\alpha_j = +5°16; \quad \alpha_V = +5°65.$$

Son point d'ébullition, son indice et sa densité sont très voisins de ceux du chloro.2.pinane. Sa rotation est sensiblement la même en valeur absolue, mais ceci n'est qu'une coïncidence, car ainsi que nous allons le voir, ce chlorure n'est pas pur.

Son spectre Raman est donné dans le tableau n° 22.

Ce spectre contient les principales raies du *chloro.2. pinane*, en particulier, les raies 578 et 942 propres à ce dérivé, et nous pouvons affirmer sa présence.

---

1. K = 500. Le Fevre et Welb, *Chem. Soc.*, 1931, p. 1211.

TABLEAU n° 22

λ	N cm-1	I
4407,2	253	f. 4
4412,2	279	f. 3
4418,6	315	f. 6
4427,8	360	an. 4
4431,9	381	f. 3
4452,1	482	f. 6
4464,4	543	f. 9
4471,2	578	f. 6
4485,1	648	n. 7
4498,3	712	an. 8
4511,2	776	f. 2
4517,2	806	f. 2
4523,2	840	an. 2
4529,2	864	n. 5
4537,9	908	f. 6
\ 4540,7	923 /	b. 2
/ 4542,9	932 \	
4545,2	942	f. 9
4562,2	1024	an. 1
4568,1	1053	an. 2
4579	1105	an. 1
4587,3	1144	f. 3
4590,1	1158	an. 4
4606,2	1233	f. 2
4614,2	1271	an. 2
4620,1	1299	an. 2
\ 4646,9	1425 /	b. 6
/ 4659	1481 \	

Plusieurs de ces raies sont, comme nous l'avons vu, communes au chloro.2. et au chloro.7.pinane; le spectre contient en outre quelques raies : 253-360-543-840-1144, que, par comparaison avec son spectre, on peut attribuer au chloro.7.pinane; toutefois, la raie principale de ce dérivé, 662, est absente.

On trouve enfin, à 315, 482, 908 et 923-932, quelques raies n'appartenant pas aux spectres des chlo-

ropinanes et qui sont probablement dues à du *chlorure de bornyle*, incomplètement séparé.

Effectivement, la transformation du chlorure étudié en alcool par l'intermédiaire de son magnésien, nous a donné un produit ayant l'apparence d'un mélange de pinocamphéol et d'isobornéol, mais dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Une étude plus approfondie étant nécessaire, nous ne retiendrons pour le moment que les faits suivants : comme dérivés monochlorés formés par chloruration du pinane en présence d'iode, nous avons identifié : le *chlorure de bornyle*, par son point de fusion et, comme nous le verrons plus loin, par sa déchlorhydration en camphène et le *chloro.2.pinane* par ses raies Raman seulement.

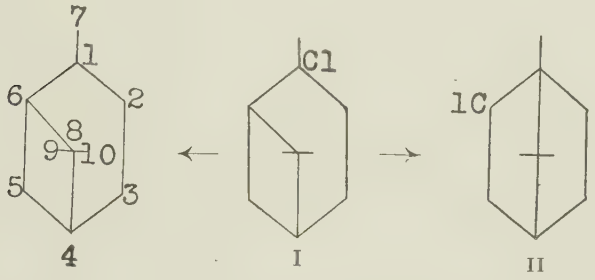
La rotation positive des fractions correspondantes et l'étude spectrographique permettent de considérer comme probable la présence du chloro.7.pinane, mais celle-ci ne peut être affirmée avec certitude.

La formation du chlorure de bornyle, qui n'a plus la structure tétraméthylénique interne du pinane, doit s'interpréter de la manière suivante.

En présence d'iode, un atome de chlore se substitue, dans la molécule de pinane, à l'atome d'hydrogène fixé sur le carbone tertiaire C_1. Il se forme d'abord le *chloro.1.pinane* (I) qui n'est autre que le chlorhydrate tertiaire[2], instable, qui se forme également comme composé intermédiaire dans l'action de ClH sur le pinène, et qui s'isomérise ensuite en *chlorure*

2. Le chlorhydrate tertiaire n'a été entrevu que par action de ClH sur le pinène à très basse température ou par action de Cl_5P sur le méthylnopinol. Voir G. Brus, *Bull. Inst. du Pin*, 1930, n° 5, p. 111.

de bornyle (*chloro.2.camphane*) (II) par permutation de l'atome de Cl et du chaînon 6-8[3].



Nous allons étudier la variation du rendement en chlorure de bornyle lorsque la chloruration du pinane en présence d'iode est faite, toujours à la température ordinaire, mais à l'obscurité, de façon à soustraire la substitution du chlore à toute influence de la lumière et lorsqu'elle est effectuée à chaud.

2. — Chloruration à la température ordinaire, à l'obscurité.

Le ballon contenant le pinane est placé dans un manchon étanche à la lumière.

Les résultats de la distillation du produit chloré sont indiqués dans le tableau n° 23; comme la précédente, cette distillation a été arrêtée avant le passage des dérivés polychlorés. La courbe 2 de la figure 10 représente la variation des rotations α_j des fractions obtenues; la courbe 1 relative à l'essai précédent, est reproduite à titre comparatif sur le même graphique.

---

3. Pour l'explication de cette isomérisation, voir G. Brus, *Bull. Inst. du Pin*, 1929, n° 66, p. 296.

TABLEAU n° 23

Fractions	Poids en g.	% distillé	Eb_{3mm}	Rotations α_j	Rotations α_v	n_D^{15}	d_4^{15}	Cl %	Observations
1	147	50,86	34°	+20°,50	+23°,40	1,4648	0,8608	0	
2	14	55,75	51	+ 7,10	+ 8,22	1,4842	1,005		cris-
3	4	57,09	51-52	+ 7,55	+ 8,60	1,4856	1,006	20,15	tal-
4	7,5	59,68	52	+ 8,35	+ 9,85	1,4859	1,007		lisent
5	4	61,06	55	+ 10,30	+ 11,40	1,4884	1,012		
6	7	63,18	51-61	+ 10,45	+ 11,60	1,4902	1,022	20,72	
7	7	65,90	61-81	+ 11,60	+ 13,30	1,4914	1,025		
Résidu	95,3								

Nous avons obtenu dans ce cas : 51% de pinane inaltéré, 15% de dérivés monochlorés et 34% de dérivés polychlorés.

Si l'on en juge d'après le poids des cristaux obtenus par essorage après cryolyse, qui est d'environ 5% du produit chloré brut, la proportion de *chlorure de bornyle* est plus élevée que dans l'essai précédent.

Celle de *chloro.2.pinane*, inférieure à 10%, est, par contre, plus faible.

3. — Chloruration à chaud.

L'essai a été effectué toujours en présence d'iode, au jour et à une température comprise entre 50 et 60°. Les résultats sont résumés dans le tableau n° 24 et représentés par la courbe 3 de la figure 10.

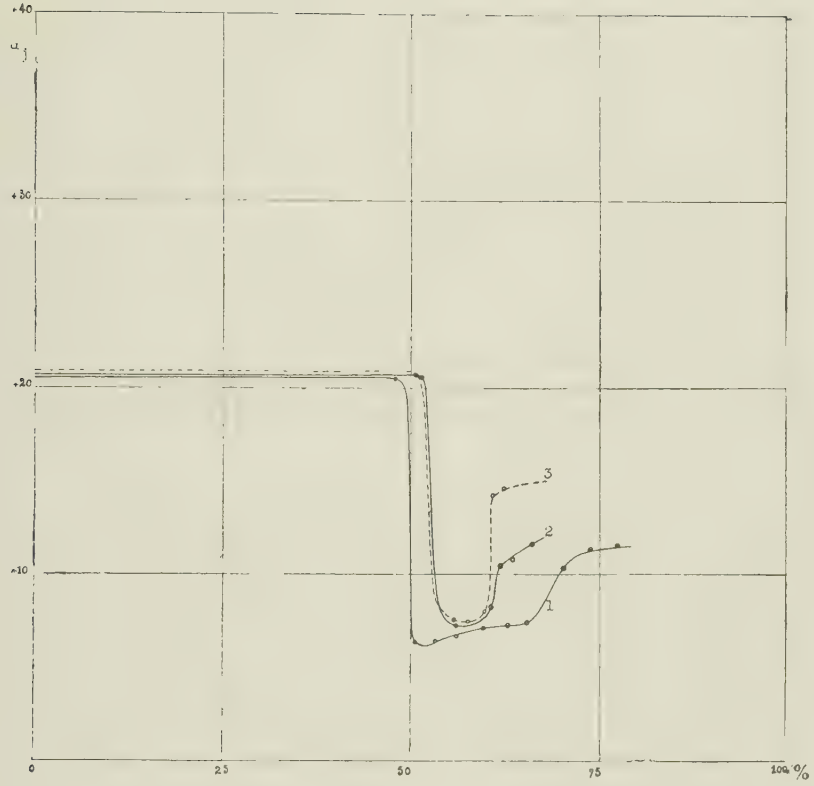


FIGURE 10.

1. Chloruration en présence d'iode, à 20°, au jour.
2. Chloruration en présence d'iode, à l'obscurité.
3. Chloruration en présence d'iode, à 50-60°.

TABLEAU n° 24

Fractions	Poids en g.	% distillé	Eb_{3mm}	Rotations α_j	Rotations α_V	n^{15}_D	d^{15}_4	Cl %	Observations
1	123,7	50,38	36°	+20°,65	+23°,70	1,4647	0,861	0	
2	12	55,26	51-52	+ 7,40	+ 8,38	1,4846	1,004		cristallisent
3	9,5	59,11	52-53	+ 7,75	+ 8,52	1,4853	1,006		cristallisent
4	2,5	60,12	53-65	+ 14,30	+ 16,95	1,4896	1,017	21,63	
5	4,5	62,05	65-75	+ 14,25	+ 16,80	1,4916	1,028		
Résidu	91,0								

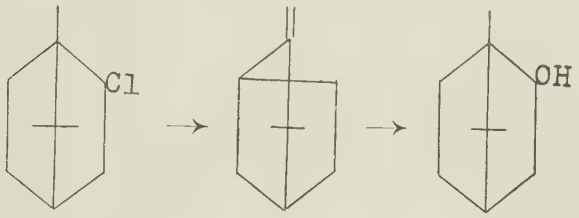
Nous avons obtenu cette fois : 50% de pinane inaltéré, 12% de dérivés monochlorés, dont 4% de cristaux de chlorure de bornyle et 38% de dérivés polychlorés.

Il résulte des essais ci-dessus que la proportion de chlorure de bornyle augmente si la chloruration est effectuée à l'obscurité ou à chaud. La substitution du chlore dans le noyau du pinane, en position 2, est donc favorisée par la lumière et, comme nous l'avons déjà vu, contrariée par l'élévation de la température.

4. — Identification du chlorure de bornyle.

Le chlorure de bornyle (I) a été identifié par la formation de camphène (II), par sa déchlorhydration.

Ce carbure a été lui-même caractérisé par son spectre Raman et par sa transformation en formiate d'isobornyle, puis en isobornéol (III).



I II III

a) *Préparation du camphène.*

9 g. de chlorure de bornyle, débarrassé par essorage, aussi complètement que possible, du chloro.2.pinane, ont été déchlorhydratés suivant la méthode de Reychler, par le phénate de potassium préparé à partir de 17,1 g. de phénol et de 6,75 g. de potasse.

Après 3 heures de chauffage à 170°, on distille un mélange de carbure et de phénol, qui est lavé plusieurs fois, d'abord, avec une solution de soude diluée pour éliminer le phénol, puis à l'eau. Le carbure est ensuite séché sur SO_4H_2 sec et rectifié à la pression atmosphérique dans un petit ballon à colonne Crismer.

Après élimination de 1 cm³ de têtes, on recueille, entre 158 et 160°, 6 g. d'un carbure, de constantes suivantes :

$$Eb_{768} = 158\text{-}160^\circ; \quad d_4^{15} = 0{,}8728; \quad n_D^{15} = 1{,}4732$$

$$\alpha_j = +40^\circ{,}72; \quad \alpha_v = +46^\circ{,}92; \quad \frac{\alpha_j}{\alpha_v} = 1{,}152$$

TABLEAU n° 25

λ	N cm-1	I
4385,7	144	f. 3
4396,2	196	ban. 2
4401,9	227	
4413,7	289	n. 6
4430,8	376	f. 3
4443,3	437	f. 6
4447,1	457	f. 5
4459,8	522	f. 5
4482,2	638	tn. 8
4489,4	672	tn. 8
4518,3	810	f. 7
4522,7	833	f. 8
4531,4	876	tn. 4
4540	918	an. 3
4542,5	928	an. 7
4541,9	957	an. 1
4551,6	976	f. 6
4560,8	1019	an. 3
4566,2	1045	an. 6
4576,5	1091	ban. 2
4580,4	1110	
4590,1	1158	ban. 1
4604,2	1224	
4620,6	1304	an. 3
4636,4	1374	an. 1
4638	1384	an. 1
4649,6	1439	ban. 4
4655,5	1467	
4661	1490	f. 6
4698,9	1663	tn. 6

La réfraction moléculaire, calculée pour $C_{10}H_{16}$ |=, en adoptant la valeur 0,51 donnée par Auwers[4] pour l'exaltation due à la structure du camphène, est égale à 44,05. RM. trouvée = 44,04.

Ce carbure cristallise dans l'eau glacée, mais reste liquide à la température ordinaire, tandis que le camphène pur fond à 45°. Ceci n'est pas surprenant, car, d'une part, il provient de chlorure de bornyle brut et d'autre part, on sait que le camphène, possédant une constante cryoscopique très élevée[5], de faibles quantités d'impuretés suffisent pour le maintenir à l'état liquide[6].

Les constantes ci-dessus sont analogues à celles données par G. Brus et J. Vebra[7] pour des fractions liquides provenant de la distillation d'un camphène brut industriel; la dispersion rotatoire est celle du camphène[8].

Le spectre Raman du carbure, donné dans le tableau n° 25 présente bien les raies trouvées par G. Dupont, P. Daure et J. Allard[9] pour le camphène.

b) *Formylation du camphène. Saponification du formiate d'isobornyle en isobornéol.*

La transformation du camphène en ester d'isobornyle a été faite par formylation en présence de PO_4H_3, par la méthode de G. Brus et J. Vebra[10], qui donne un rendement de 98%, nettement supérieur

4. Auwers, *Ann. der Chem.*, 1912, t. 387, p. 240.
5. R. Dulou, *Bull. Inst. du Pin*, 1934, n° 59 60, p. 211.
6. G. Brus, *Bull. Inst. du Pin*, 1930, n° 6, p. 135.
7. G. Brus et J. Vebra, *Bull. Inst. du Pin*, 1936, n° 13, p. 11.
8. G. Brus, *Bull. Inst. du Pin*, 1930, n° 7, p. 153.
9. G. Dupont, P. Daure et J. Allard, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, t. 49, p. 1406.
10. G. Brus et J. Vebra, *C. R.*, 1930, t. 191, p. 267, et *Bull. Inst. du Pin*, 1936, n° 15, p. 64.

à celui obtenu par acétylation en présence de SO_4H_2, suivant la méthode de Bertram et Walbaum[11], généralement préconisée pour l'identification du camphène.

3 g. de camphène sont chauffés à 60°, pendant ½ h. avec 12 g. d'acide formique à 100% et 1,2 g. d'acide orthophosphorique à 60° B.

L'ester est précipité par l'eau, décanté, lavé avec une solution de CO_3Na_2 à 3%, puis à l'eau (de préférence à l'eau salée pour rendre sa décantation plus rapide) et enfin séché sur SO_4Na_2 sec. Il possède les constantes suivantes :

$$\alpha_j = 0°; \quad d_4^{15} = 0{,}992; \quad n_D^{15} = 1{,}4781.$$

2 g. de formiate d'isobornyle sont saponifiés par ébullition au reflux, pendant 1 heure avec 50 cm³ de HOK $\frac{N}{2}$.

L'alcool est précipité par l'eau, essoré et recristallisé dans l'éther de pétrole; son point de fusion 211-212° (corr.) est bien celui de l'isoborn(ol; sa phényluréthane qui cristallise très rapidement, par simple mélange molécule à molécule de l'alcool et de l'isocyanate de phényle, fond, comme celle de l'isobornéol, à 138-139°.

---

11. Bertram et Walbaum, *Journ. f. prakt. Chem.* (2), 1894, t. 49, p. 1.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS

Au cours de ces recherches :

1° Nous avons montré que la chloruration du pinane à la température ordinaire et à une lumière intense, ainsi que sa chloruration à chaud, donnent deux dérivés monochlorés, le chloro.2.pinane et le chloro.7.pinane et un dérivé dichloré.

Ces dérivés, qui n'avaient pas encore été préparés, pourront servir de point de départ à de nouvelles synthèses.

Par action du chlore sur le pinane en présence d'iode, nous avons obtenu du chlorure de bornyle, du chloro.2.pinane et probablement aussi du chloro. 7.pinane.

2° A partir du chloro.2.pinane, nous avons fait la synthèse, par voie magnésienne du *cis*-pinocamphéol et de la pinocamphone.

L'enlèvement de ClH, par le phénate de potassium, nous a donné de l'α pinène, probablement mélangé de δ pinène.

3° Le chloro.7.pinane nous a permis de faire la synthèse, également par voie magnésienne, du *cis*-myrtanol et du *cis*-myrtanal.

Sa déchlorhydratation nous a donné du nopinène.

Cette réaction qui permet de préparer le nopinène à partir du pinène, constitue une synthèse totale de ce carbure.

Vu, bon à imprimer.
Bordeaux, le 20 juillet 1938.
Le Rapporteur,
G. Brus.

Vu et approuvé,
Bordeaux, le 21 juillet 1938.
Le Doyen,
J. Chaine.

Vu et permis d'imprimer.
Bordeaux, le 26 juillet 1938.
Le Recteur de l'Académie,
A. Terracher.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER

LE PINANE

I. — Historique 13
II. — Constantes des pinènes utilisés 18
III. — Hydrogénation 19
a) Préparation du catalyseur 19
b) Technique 21
c) Vitesse d'hydrogénation 21
IV. — Purification du pinane 23
V. — Distillation fractionnée 24
VI. — Constantes physiques du pinane 26

CHAPITRE II

ACTION DU CHLORE SUR LE PINANE A LA LUMIERE

I. — Généralités 29
II. — Description de l'appareil 30
III. — Marche de la chloruration 32
IV. — Distillation fractionnée 33
V. — Résultats 36
VI. — Purification et constantes physiques des chloropinanes A et B 40
VII. — Purification et constantes physiques du dérivé dichloré 46
VIII. — Comparaison des spectres Raman du pinane et de ses dérivés chlorés 49

CHAPITRE III

IDENTIFICATION DU CHLORO.2.PINANE

Synthèses du *cis*-pinocamphéol et de la pinocamphone.

I. — Réduction du chloro.2.pinane 55
II. — Synthèses du *cis*-pinocamphéol et de la pinocamphone 57

1. Préparation du magnésien du chloro.2.pinane... 57
2. Fixation de l'oxygène sur le magnésien du chloro.2.pinane 58
3. Hydrolyse du complexe 59
4. Extraction et purification de l'alcool 59
5. Sur la stéréoisomérie des pinocamphéols 60
6. Identification du l.*cis*-pinocamphéol 66
7. Phtalate acide 67
8. Oxydation du l.*cis*-pinocamphéol en d.pinocamphéol en d.pinocamphone 67
9. Préparation du dl.*cis*-pinocamphéol et de la dl.pinocamphone 69
10. Spectre Raman de la pinovamphone..... 69
11. Oxydation de la dl.pinocamphone en acide dl.pinonique 71
III. — Déchlorhydratation du chloro.2.pinane 72

CHAPITRE IV

IDENTIFICATION DU CHLORO.7.PINANE

Synthèses du *cis*-myrtanol, du *cis*-myrtanal et du nopinène.

I. — Réduction du chloro.7.pinane..... 81
II. — Synthèses du *cis*-myrtanol et du *cis*-myrtanal..... 82
1. Préparation du myrtanol à partir du magnésien du chloro.7.pinane..... 82
2. Purification de l'alcool..... 83
3. Identification du *cis*-myrtanol 83
4. Spectre Raman 85
5. Phtalate acide 85
6. Oxydation du *cis*-myrtanol et *cis*-myrtanal..... 86
7. Remarques..... 87
III. — Déchlorhydratation du chloro.7.pinane..... 89
1. Constantes et spectre Raman du carbure obtenu 89
2. Hydrogénation en pinane 93
3. Ozonisation. Préparation de la nopinone..... 91
Ozonisation quantitative..... 96
4. Remarque sur la préparation du nopinène à partir du chloro.7.pinane..... 97

CHAPITRE V

CHLORURATION DU PINANE A CHAUD ET EN PRESENCE DE CATALYSEURS

I. — Chloruration du pinane à chaud..... 99
1. Chloruration à 75° 99
2. — à 100° 103
3. — à l'ébullition..... 104

II. — Chloruration du pinane en présence de catalyseurs 105
1. Chloruration du pinane en présence d'iode, à la température ordinaire et au jour 106
2. Chloruration à la température ordinaire, à l'obscurité 113
3. Chloruration à chaud 114
4. Identification du chlorure de bornyle 116

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS 121

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LA SYNTHÈSE DIÉNIQUE

Bordeaux. — Imprimerie Bière, 18, rue du Peugue. — 1938